Die Elektrizitätsleitung im festen grünen Mangan(2)-sulfid und festen Kupfer(1)-sulfid

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität
zu Hamburg

vorgelegt von

Helmut Abegg
aus Oppeln

Hamburg 1939

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld Ostpr.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Hansischen Universität auf Antrag von Prof. Dr. H. H. Schlubach.

Hamburg, den 11. Februar 1939.

Professor Dr. Raethjen
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde von mir auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dozent Dr. J. N. Frers ausgeführt, dem ich für seine ständige Unterstützung und Förderung zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548123_0116

Meinen Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Die Elektrizitätsleitung fester ionogener Verbindungen	1
B. Die Elektrizitätsleitung im festen grünen Mangan(2)-sulfid.	8
a) Die Reindarstellung von grünem Mangan(2)-sulfid	8
b) Untersuchungsmethode und Apparatur.	12
c) Inbetriebnahme der Apparatur.	15
d) Untersuchung der Elektrizitätsleitung des grünen Mangan(2)-sulfids.	17
C. Die Detektoreigenschaften des grünen Mangan(2)-sulfids.	21
a) Theorien über den Mechanismus der Gleichrichtung.	21
b) Aufbau der Apparatur und Meßmethode.	23
D. Die Elektrizitätzleitung im festen Kupfer(1)-sulfid.	25
a) Frühere Untersuchungen.	25
b) Die Elektrizitätsleitung im festen α-Silbersulfid.	29
c) Die Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid.	30
d) Untersuchung der Elektrizitätsleitung. des α-Kupfer(1)-sulfids.	35
e) Zusammenfassung und Auswertung der Versuche 1—17.	47
f) Neue Versuche zur Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid.	50
g) Untersuchung der Haarkupferbildung und der Gewichtsabnahme im Stickstoffstrom.	52
h) Letzte Behandlung des Präparats und Analyse.	55
i) Untersuchung der Elektrizitätsleitung im reinsten α-Kupfer(1)-sulfid.	56
k) Uebersicht über die Elektrizitätsleitung im festen α-Kupfer(1)-sulfid (aus beiden Versuchsreihen).	64
E. Zusammenfassung.	65
F. Literaturverzeichnis.	66

A. Die Elektrizitätsleitung fester ionogener Verbindungen.

Zur Untersuchung ionogener Verbindungen auf die Art ihrer Elektrizitätsleitung ist es notwendig, festzustellen, in welchem Grade das Faradaysche Gesetz erfüllt ist. Auf Grund solcher Messungen teilt man die festen Verbindungen in drei Gruppen ein: rein elektrolytische Leiter, die das Faradaysche Gesetz vollständig erfüllen, rein elektronische oder metallische Leiter, die keinerlei Abscheidungsprodukte bei Stromdurchgang aufweisen und gemischte Leiter, die dem Faradayschen Gesetz nur teilweise Genüge leisten, bei denen also der Elektrizitätstransport sowohl durch Ionen als auch durch Elektronen besorgt wird. Zwei von diesen Hauptgruppen lassen sich wieder unterteilen, je nachdem ob eine oder beide Ionenarten wandern. Man findet meistens einseitige Wanderung entweder der Kationen (AgCl, AgBr, AgJ, $AgNO_3$ usw.) oder der Anionen (PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, BaF_2, $BaCl_2$, $BaBr_2$ usw.). Manchmal übernehmen auch beide Ionenarten gleichzeitig den Elektrizitätstransport (Halogenide der Alkalien)[1]). Die gemischten Leiter (ß-Ag_2S, ß-Ag_2Se, ß-Ag_2Te, Kupfer-Halogenide) pflegen bei höherer Temperatur mehr und mehr in elektrolytische Leiter überzugehen. Zur Frage, welche Ionen eigentlich zur Elektrizitätsleitung befähigt sind, kann man ganz allgemein sagen, daß bisher nur einwertige Ionen solches Verhalten gezeigt haben. Jedenfalls gilt dies für normale Temperaturgebiete; denn man weiß, daß auch der Nernststift, ein Gemisch von Oxyden seltener Erdmetalle, also mehrwertiger Ionen, bei Weißglut elektrolytisch leitet[2]). Das abgeschiedene Metall wird bei der hohen Temperatur sofort wieder oxydiert, und es kommt zu keiner Entmischung. Wird der Stift jedoch im Vakuum durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht, tritt Gewichtsabnahme ein. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß auch andere Verbindungen, die im normalen Temperaturgebiet metallisch leiten, bei höherer Temperatur in elektrolytische Leiter übergehen. Diese Möglichkeit wird auch in dieser Arbeit geprüft werden.

Nach der oben erwähnten Regel, wonach in normalen Temperaturgebieten praktisch nur das 1-wertige Ion wandert, werden gegebenenfalls in 1,1-wertigen Verbindungen entweder beide Ionenarten oder nur eine, in 1,2-wertigen nur eine Ionenart die Leitung übernehmen. Elektrizitätsleitung durch beide Ionenarten in 1,1-wertigen Verbindungen kommt aber seltener vor. Gewöhnlich ist in diesen die Überführungszahl der einen Ionenart und zwar die des Kations gleich 1 und die der anderen gleich 0. Die Ursache, warum in normalen Temperaturgebieten keine 2-wertigen Ionen zur Ionenleitung befähigt sind, ist hauptsächlich darin zu suchen, daß das 1-wertige Ion nur mit einer Ladung im Gitterverband festgehalten wird und daher eine größere Beweglichkeit aufweist als das mehrwertige Ion. Die Möglichkeit, daß eine Ionenart überhaupt keine festen Plätze im Gitter einnimmt, sondern sich fast frei darin bewegen kann, also besonders zur elektrolytischen Leitung befähigt ist, wird weiter unten erwähnt werden.

Die Ionenleitung ist infolge ihrer Abhängigkeit von der Ionenbeweglichkeit mit der Diffusionskonstante der betreffenden Ionenart verknüpft. Man kann also durch Messung dieser Größe die Leitfähigkeit berechnen und hat damit in vielen Fällen Erfolg gehabt[3]). Ein besonders interessantes Beispiel für das scheinbare Versagen dieser Methode ist das α-Ag_2S. Die scheinbar 100 %ige Ionenleitfähigkeit war hierbei um etwa 2—3 Zehnerpotenzen größer als die aus der Diffusionskonstante berechnete[4]). Auch andere pnysikalische Effekte ließen sich nicht mit den Ueberführungsmessungen in Einklang bringen. Bei noch so sorgfältiger Beobachtung wurde immer wieder 100 %ige Erfüllung des Faradayschen Gesetzes, also rein elektrolytische Leitung, festgestellt. Diesen scheinbaren Widerspruch löste die Theorie der Elektrizitätsleitung und Diffusion in Halbleitern von Carl Wagner. Wagner[5]) konnte beweisen, daß durch eine unzweckmäßige experimentelle Anordnung, rein elektrolytische Leitung vorgetäuscht wurde, die in Wirklichkeit gar nicht bestand. (Hierüber s. S. 29)

Teilweise auf den Anschauungen von Frenkel[6]) fußend hat Wagner[7]) eine grundlegend neue Theorie der Elektrizitätsleitung entwickelt. Danach hängt die Elektrizitätsleitung und die Diffusion in Halbleitern mit Fehlordnungserscheinungen im Kristall zusammen. Nach Wagner stellt

man sich die Leitung der Ionen oder Elektronen ähnlich wie das Weiterrücken von Figuren auf einem Schachbrett vor. Sind alle Felder besetzt, ist ein Verschieben unmöglich. Erst wenn mindestens ein Feld frei ist, können Verschiebungen vorgenommen werden.

Wie können nun solche „Defektstellen" im Kristall entstehen? Man teilt die Fehlordnungserscheinungen in zwei große Gruppen ein: 1. durch nicht stöchiometrische Zusammensetzung hervorgerufene Fehlordnung, 2. Fehlordnung auf Grund thermodynamischer Effekte bei stöchiometrischer Zusammensetzung.

Bei nicht stöchiometrischer Zusammensetzung kann die überschüssige negative Komponente von den Kationen Elektronen aufnehmen und Elektronendefektstellen hinterlassen. Dabei kann der Anionenüberschuß einerseits durch ein Mehr auf Zwischengitterplätzen (Zwischengitterplatztypus), andererseits durch Leerstellen im Kationenteilgitter (Leerstellentypus) zustande kommen. Diese Fehlordnungszustände sind praktisch nur möglich, wenn das Kation in einer höheren oder das Anion in einer niedrigeren Wertigkeitsstufe vorkommen kann. Ist die positive Komponente im Ueberschuß, ergeben sich Kationen + quasifreie Elektronen; denn Elektroneutralität muß immer gewahrt bleiben. Der Ueberschuß kann wieder auf dieselbe Art zustande kommen, wie bei den Anionen erwähnt wurde.

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung können sich folgende Fehlordnungszustände ergeben:

1. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ quasifreies Elektron
   + Elektronendefektstelle
2. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ Kation auf Zwischengitterplatz
   + Leerstelle im Kationenteilgitter
3. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ Anion auf Zwischengitterplatz
   + Leerstelle im Anionenteilgitter

Aus den Fehlordnungszuständen ergeben sich vier Leitungstypen: Elektronenüberschuß- und Elektronendefektleitung, Ionenüberschuß- und Ionendefektleitung. Es ist zu bemerken, daß schon geringe Konzentration der quasifreien Elektronen oder Elektronendefektstellen praktisch

den Leitungstyp bestimmt, da die Beweglichkeit der Elektronen außerordentlich groß gegenüber der Ionenbeweglichkeit ist. So kommt es, daß auch bei Fehlordnungszuständen mit Ionen auf Zwischengitterplätzen oder Ionenleerstellen, deren Ursache nichtstöchiometrische Zusammensetzung ist, praktisch reine Elektronenüberschuß- bzw. Elektronendefektleitung auftreten kann, obgleich Ionenleitung zu erwarten wäre. Ferner ist klar, daß bei Ueberschuß der positiven Komponente durch Vergrößern des Partialdrucks der negativen Komponente die Elektronenleitung sinken muß. Wenn ein Ueberschuß der negativen Komponente vorliegt, bewirkt indessen ein Steigen des Partialdrucks dieser Komponente ein Zunehmen der Elektronenleitung.

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung folgt aus Gleichung 1 Elektronenleitung. Diese Elektronenleitung ist unabhängig von der Veränderung des Partialdrucks der negativen Komponente, denn die Zahl der hinzukommenden quasifreien Elektronen bzw. Elektronendefektstellen ist unwesentlich, da die möglichen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung nur gering sind. Auch die aus Gleichung 2 folgende Kationenleitfähigkeit ist praktisch unabhängig von der Partialdruckänderung des negativen Teils. Hierbei ist aber im Gegensatz zu Gleichung 1 der auftretende Ueberschuß einer Komponente für die Elektronenleitfähigkeit von entscheidender Bedeutung; denn Partialdruckänderungen wirken in dem Sinne, wie schon bei den nichtstöchiometrischen Verbindungen beschrieben wurde. Da die Beweglichkeit der Elektronen um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die der Ionen, kommt es bei Zunahme der Konzentration der quasifreien Elektronen oder der Elektronendefektstellen bald zu reiner Elektronenleitung. Auch in Gleichung 3 ist die Anionenleitfähigkeit unabhängig von der Partialdruckänderung des negativen Teils; denn die möglichen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung sind so gering, daß praktisch nichts geändert wird. Bezüglich der Veränderung der Elektronenleitfähigkeit gelten dieselben Verhältnisse wie bei Gleichung 2.

Tabelle der Fehlordnungszustände

1. Nicht stöchiometrische Zusammensetzung

A) Ueberschuß an Metall:

Kationen + quasifreie Elektronen

a) Kationenüberschuß auf Zwischengitterplätzen
b) Anionenüberschuß kommt dadurch zustande, daß einzelne Stellen des Anionenteilgitters unbesetzt sind

B) Ueberschuß der elektronegativen Komponente:
Anionen + Elektronendefektstellen

a) Ueberschuß auf Zwischengitterplätzen
b) Anionenüberschuß kommt dadurch zustande, daß einzelne Stellen des Kationenteilgitters unbesetzt sind

B) ist praktisch nur möglich, wenn das Kation in einer höheren oder das Anion in einer niedrigeren Wertigkeitsstufe vorkommen kann. Die Fälle a) und b) können nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden.

2. Stöchiometrische Zusammensetzung.

1. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ quasifreies Elektron + Elektronendefektstelle
2. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ Kation auf Zwischengitterplatz + Leerstelle im Kationenteilgitter
3. Ungestörter Kristall $\rightleftarrows$ Anion auf Zwischengitterplatz + Leerstelle im Anionenteilgitter

Einen Grenzfall der Gleichung 2 stellt das Verhalten des α-AgJ und α-Ag_2S dar. Nach Untersuchungen von L. W. Strock[8]) und später von P. Rahlfs[9]) sind die Silberionen in diesen Verbindungen völlig regellos in einem wohlgeordneten Anionengitter verteilt. Strock nennt das

treffend eine „unipolare Flüssigkeit", bei welcher der Behälter (das Anionengitter) die entgegengesetzte Ladung trägt. Dieser Zustand tritt beim AgJ aber erst oberhalb des Umwandlungspunktes der ß- in die α-Modifikation bei 144,6° C ein, oder, wie Strock sich ausdrückt: „Das Silberionengitter schmilzt".Dieses eigenartige Verhalten steht auch in engem Zusammenhang mit der weiter unten erwähnten Eigenschaft des α-AgJ, das Silber kompakt an der Kathode abzuscheiden, während ß-AgJ diese Fähigkeit nicht besitzt.

Die experimentelle Untersuchung der Elektrizitätsleitung geschieht durch genaue Prüfung, ob und inwieweit das Faradaysche Gesetz bei Stromdurchgang erfüllt wird. Man hat also im Prinzip nur die Menge der etwa abgeschiedenen elektrolytischen Produkte mit der durchgeflossenen Strommenge, die in einem Coulometer gemessen wird, in Beziehung zu setzen. Die praktische Ausführung gestaltet sich häufig aber außerordentlich schwierig. Sehr unangenehm ist die Neigung fester Elektrolyte, das Kation nicht kompakt an der Kathode abzuscheiden, sondern in mehr oder weniger feinen Fäden durch die Substanz durchwachsen zu lassen, wobei die Prüfung auf das Faradaysche Gesetz illusorisch wird, einmal weil die Wägung der Abscheidungsprodukte nicht mehr sicher erfolgen kann, dann weil die Elektrolyse durch Kurzschluß unterbrochen wird. Je größer die Leitfähigkeit des abgeschiedenen Stoffes im Vergleich zur Leitfähigkeit des festen Salzes ist, desto leichter werden Fäden durch die Substanz hindurchwachsen. Die Fadenbildung hängt aber auch von der zufälligen Struktur ab, je nachdem es sich um erstarrte Schmelzen, gepreßte Pulver oder einheitliche Kristalle handelt. Hierfür zum ersten Mal in vielen Fällen eine wirksame Abhilfe geschaffen zu haben, ist das Verdienst Tubandts und seiner Mitarbeiter[10]).

Tubandt verwendet zu seinen Versuchen über die Ueberführungszahl der Ionen fester Elektrolyte mehrere aus pulverisierter Substanz gepreßte Zylinder, die mit Anode und Kathode und den Stromzuführungsblechen in eine Schraubenpresse eingespannt werden. Wenn dafür gesorgt wird, daß mindestens ein Mittelzylinder nach dem Stromdurchgang unverändert ist, ist die Möglichkeit gegeben, aus den Abscheidungsprodukten an der Kathode

und dem Anodenangriff oder den Gewichtsänderungen der an Kathode bzw. Anode anliegenden Zylinder die Ueberführungszahlen zu berechnen. Gegen das Durchwachsen von gut leitenden Fäden verwendet Tubandt zum ersten Mal die Schutzelektrolytmethode.

Nach dieser Schutzelektrolytmethode wird ein Kation, das bei seiner Entladung als Metall eine Neigung zum Durchwachsen zeigt, nicht direkt an der Kathode entladen. Statt seiner kommt ein anderes Ion an der Kathode zur Entladung, das keine Neigung zur Fadenbildung zeigt und kompakt abgeschieden wird. Zu diesem Zweck bringt man einen solchen Schutzelektrolyten zwischen die Kathode und die zu elektrolysierende Substanz. Die durch Umsetzung an der Grenzfläche Schutzelektrolyt / zu untersuchende Verbindung entstehenden Produkte müssen natürlich rein elektrolytische Leiter sein. Als Beispiel hierfür sei das System

AgAnode / AgCl / α-AgJ / PtKathode

angeführt. Hier werden die Silberionen aus dem AgJ an der Kathode entladen, während die Silberionen des AgCl in das Silberjodid hineinwandern.

Es hat sich gezeigt, daß außer dem AgJ noch die Kupfer(1)- und Bleihalogenide als Schutzelektrolyte in Frage kommen. In vielen Fällen muß man zu Kombinationen mehrerer elektrolytischer Leiter mit AgJ greifen, damit keine unerwünschten Zwischenprodukte entstehen können. Hierfür als Beispiel eine Untersuchung von Kupfer(1)-bromid:

Cu Anode / CuBr / AgBr / α-AgJ / PtKathode

Ohne AgBr würde hier metallisch leitendes CuJ entstehen, das dann seinerseits als Kathode wirken würde. Eine erhebliche Einschränkung in der Verwendung von AgJ als Schutzelektrolyt ist dadurch gegeben, daß es erst oberhalb des Umwandlungspunktes von 144,6° C., also als α-AgJ, zu verwenden ist. ß-AgJ zeigt nämlich eine besonders große Neigung zum Durchwachsen von Silberfäden. Bei höherer Temperatur können dann aber auch andere Substanzen Anwendung finden, da die Differenz der Leitfähigkeit der Verbindung und der Leitfähigkeit der abgeschiedenen Elektrolysenprodukte mit steigender Tem-

peratur kleiner wird, worauf weiter oben schon hingewiesen wurde. Auch mit flüssigen Schutzelektrolyten ausgeführte Versuche, die ein Arbeiten bei niedriger Temperatur gestatten, führten in vielen Fällen zur zahlenmäßigen Feststellung elektrolytischer Leitungsanteile[11]) [12]). Andere Schwierigkeiten können durch Zusammenkleben der gepreßten Zylinder, durch eutektische Schmelzen oder durch chemische Umsetzungen an den Grenzflächen entstehen. Dennoch gelang es, mit Hilfe der oben erwähnten Methode bei vielen Stoffen einwandfreie Ergebnisse zu erzielen.

B. Die Elektrizitätsleitung im festen grünen Mangan(2)-sulfid

Die bisher untersuchten Schwermetallsulfide, die ein mehr als 1-wertiges Kation besitzen, leiten sämtlich rein metallisch. Man darf aber nicht etwa aus dieser Tatsache schließen, daß dieses Verhalten allgemeingültig sei. Es ist daher notwendig, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Da solche Messungen nur sinnvoll sind, wenn es sich um ionogene Verbindungen handelt, muß man wissen, ob Ionenkristalle vorliegen oder ob dies wenigstens wahrscheinlich ist. In der Reihe CaS, MnS, FeS, CoS, NiS steht das Mangan(2)-sulfid an der Grenze zwischen Stoffen mit Natriumchloridstruktur mit ausgesprochenen Ionengittern und Stoffen mit Nickelarsenidstruktur mit nur noch sehr schwachen Anklängen an Ionengitter[13]). FeS, CoS, NiS gehören dem Nickelarsenidtyp, CaS, MnS dem Natriumchloridtyp an. Für das MnS finden sich diese Angaben in neueren Untersuchungen bestätigt[14]). Eine Prüfung auf elektrolytische Leitung würde daher von großem Interesse sein. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die grüne Modifikation des Mangan(2)-sulfids im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 1000° C auf die Art ihrer Elektrizitätsleitung untersucht. Frühere Untersuchungen liegen nicht vor.

a) Die Reindarstellung von grünem Mangan(2)-sulfid

Wie aus der Theorie von Wagner hervorgeht, ist die wichtigste Vorbedingung für die Untersuchung der Elek-

trizitätsleitung einer chemischen Verbindung ihre größtmögliche Reinheit. Denn schon geringe Verunreinigungen oder Ueberschüsse einer Komponente können den Leitungscharakter der reinen Substanz ins Gegenteil verkehren. Es wurde deshalb alle erdenkliche Mühe darauf verwandt, eine Reindarstellung in größerem Maßstabe durchzuführen. Wie die Analysen am Ende des Abschnitts zeigen, ist das auch gelungen.

Die Bedingungen, grünes Mangan(2)-sulfid darzustellen, sind eingehend bearbeitet worden. Es kommen vier Verfahren in Frage:

1. Die Fällung von rotem Mangan(2)-sulfid aus einer Mangan(2)-salzlösung mit Ammoniumsulfid und die nachträgliche Verwandlung in grünes Mangan(2)-sulfid auf nassem Wege.
2. Die unmittelbare Darstellung von grünem Mangan(2)-sulfid durch Fällung.
3. Die Verwandlung von rotem in grünes Mangan(2)-sulfid auf trockenem Wege durch Erhitzen in indifferenter Atmosphäre, wie z. B. Stickstoff, Kohlendioxyd oder Wasserstoff.
4. Die Umsetzung von Manganoxyden im Schwefelwasserstoffstrom.

Nach einigen ergebnislosen Versuchen wurden Verfahren 2, 3 und 4 kombiniert. Die Fällung als rotes Mangan(2)-sulfid hat nämlich den Nachteil, daß diese Modifikation sich ganz bedeutend leichter oxydiert als die grüne. Die Bedingungen, unter denen bei der Fällung unmittelbar grünes Mangan(2)-sulfid entsteht, sind mehrfach ausführlich untersucht worden[15]). Bei der Darstellung größerer Mengen von grünem Mangan(2)-sulfid nach Biltz[16]) stört die erhebliche Flüssigkeitsmenge. Folgendes Verfahren von Hahn[17]) erwies sich daher zur unmittelbaren Darstellung von grünem Mangan(2)-sulfid in großem Maßstabe als sehr vorteilhaft:

100 ccm 20%ige Ammoniaklösung werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann noch weiter 100 ccm 20%iges Ammoniak zugegeben: farbloses Schwefelammon. 30 ccm hiervon werden kochend bis zur Sättigung mit Schwefel versetzt und nach dem Erkalten mit dem farblosen Schwefelammon auf 100 ccm verdünnt: gelbes Schwefelammon. 100 g crist. Mangan(2)-sulfat (zur Analyse) wer-

den in 300 ccm Wasser gelöst. Nun werden in einem geräumigen Becherglas 100 ccm Wasser, 5 ccm dieser Mangan(2)-sulfatlösung und 20 ccm 20%iges Ammoniak zum Sieden erhitzt und in einem Guß 30 ccm vom gelben Schwefelammon zugegeben. Das ausfallende rote Mangan(2)-sulfid färbt sich sofort dunkelgrün. Der Rest des farblosen und des gelben Schwefelammons werden dann sofort vollständig und die vorher angewärmte Mangan(2)-sulfatlösung in kleinen Anteilen zugefügt, wobei umgerührt und die Temperatur dicht am Siedepunkt gehalten wird.

Das nach diesem Verfahren gefällte Mangan(2)-sulfid wurde mehrfach mit heißem Wasser dekantiert, abfiltriert, wegen allzu leichter Oxydierbarkeit aber nicht ausgewaschen; denn es kommt als nichtflüchtige Verunreinigung höchstens Einschluß von Mangan(2)-sulfat in Frage, das ohnehin später im Schwefelwasserstoffstrom in Mangan(2)-sulfid umgewandelt wird. Der feuchte Niederschlag wurde im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Die außerordentliche Neigung, sich zu oxydieren, war beim feuchten grünen Mangan(2)-sulfid beim Stehenlassen an der Luft durch starkes Erwärmen und Braunfärbung erkennbar. Die bei dieser Herstellungsweise unvermeidlichen Oxydationsprodukte wurden durch Glühen der Substanz im Schwefelwasserstoffstrom wieder in Mangan(2)-sulfid überführt.

Die möglichen Verunreinigungen konnten nach diesem Verfahren lediglich in überschüssigem Schwefel bestehen. Dieser Schwefel mußte sich beim Lösen des Präparats in ausgekochten, nicht oxydierenden Säuren als Trübung zeigen. Trotz langen Glühens im Schwefelwasserstoffstrom war es nicht möglich, ein klar lösliches Produkt zu erhalten. Durch Erhitzen bei dunkler Rotglut im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz verbesserte sich die Zusammensetzung der Substanz. Dennoch wurde eine Lösung ohne Trübung keineswegs erreicht. Erst nach einstündigem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 1000° C resultierte ein einwandfrei lösliches Mangan(2)-sulfid.

Als Mangananalyse wurde nicht — wie üblich — die Fällung als Manganammoniumphosphat, sondern die direkte Umwandlung von Mangan(2)-sulfid in Mangan(2)-sulfat gewählt[18]). Man hat dabei den Vorteil, leichter mehrere Ansätze gleichzeitig behandeln zu können. Sehr wichtig ist

hierbei, die Wägung als Mangan(2)-sulfat im geschlossenen Wägeglas auszuführen, da sonst außerordentlich schnell geringe Mengen Wasser angezogen werden. Das Mangan(2)-sulfid wurde in einem Porzellantiegel eingewogen, darin in verd. Schwefelsäure gelöst und zur Trockne eingedampft, bis keine Schwefelsäurenebel mehr entstanden. Nachdem noch einmal mit Wasser eingedampft war, wurde das Mangan(2)-sulfat bei etwa 470° C im elektrischen Ofen zur Gewichtskonstanz erhitzt, was längstens in einer halben Stunde geschehen war.

Die Ergebnisse aus drei Analysen sind folgende:

1) Einw.: 0,2286	2) Einw.: 0,2772	3) Einw.: 0,2809
$MnSO_4$: 0,3974	$MnSO_4$: 0,4806	$MnSO_4$: 0,4878
Mn: 0,1446	Mn: 0,1748	Mn: 0,1775
% Mn: 63,24%	% Mn: 63,07%	% Mn: 63,18%

Mittelwert: 63,16 % (nach der Theorie 63,15 %)

Zu Vergleichszwecken wurden auch einige Analysen nach der Pyrophosphatmethode nach Angaben von Hillebrand und Lundell[19]) ausgeführt. Die erzielten Werte lagen aber immer 0,2 % zu hoch. Die Mangansulfatmethode kann aber zu niedrige Werte überhaupt nicht liefern, es sei denn durch mangelhaftes Arbeiten, da der Tiegelinhalt beim Abdampfen überaus leicht verspritzt. Dies kann aber bei sorgfältigem Arbeiten in jedem Falle verhindert werden.

Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung des Schwefels. Da die quantitative Fällung als $BaSO_4$ bekanntlich schwierig ist und durch Anwesenheit von Fremdsalzen häufig gestört wird, wurde in einem Fall ein Aufschlußverfahren gewählt, bei dem die Lösung bei der Fällung nur Mangan(2)-sulfat enthält. Hierzu eignet sich die bekannte Vorschrift der Oxydation von Sulfiden mit rauchender Salpetersäure und Brom[20]). Man muß hierbei sehr darauf achten, daß die Reaktion mit dem mineralsäurelöslichen Mangan(2)-sulfid nicht zu stürmisch verläuft, um die Zusammenballung des entstehenden Schwefels durch die auftretende Erwärmung zu verhindern. Gegen Entweichen von Schwefelbromür schützte ein eingeschliffener Flüssigkeitsverschluß, dessen Kugeln mit Bromwasser gefüllt waren. Nach dieser Methode wurde nur eine Analyse durchgeführt. Bei einer

zweiten Bestimmung wurde der Aufschluß nach Böckmann[21]) mit Soda und Kaliumchlorat angewandt. Die Fällung erfolgte in beiden Fällen in „unendlicher Verdünnung" nach Hahn[22]), [23]).

Die Ergebnisse der beiden Analysen sind folgende:

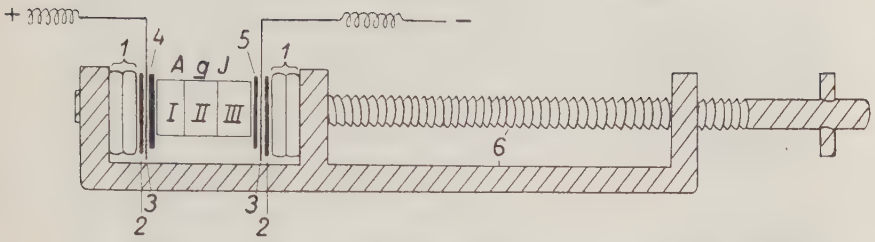
1) Oxydation mit rauch. HNO_3 und Brom		2) Oxydation mit $Na_2CO_3 + KClO_3$	
Einwaage:	0,3999	Einwaage:	0,2582
$BaSO_4$:	1,0693	$BaSO_4$:	0,6936
S:	0,1469	S:	0,0953
% S:	36,73 %	% S:	36,90 %
Mittelwert: 36,82 % (nach der Theorie: 36,85 %)			
Gefunden:		Theoretisch:	
Mn:	63,16 %	Mn:	63,15 %
S:	36,82 %	S:	36,85 %
MnS:	99,98 %	MnS:	100 %

Das hergestellte Mangan(2)-sulfid war also vollständig rein und seine Farbe dunkelgrün. In feingemahlenem Zustand oxydierte es sich auch bei tagelangem Stehen an der Luft nicht merklich. Beim Lösen in nicht oxydierenden Säuren zeigte sich keine Schwefeltrübung.

b) Untersuchungsmethode und Apparatur

Zur experimentellen Untersuchung wurde die Methode von Tubandt[10]) benutzt. In einem Diamantmörser wurden die Substanzen unter dem Druck einer hydraulischen Presse bei etwa 200 at zu Zylindern gepreßt. Diese Zylinder wurden plan geschliffen, damit sie bei der Elektrolyse mit der ganzen Fläche einander berührten. Die Kanten wurden gebrochen und die planen Flächen zur Vermeidung des Klebens mit Polierpapier und endlich mit Filtrierpapier auf Hochglanz poliert. Die Kathode bestand in allen Fällen aus Platinblech, die Anode je nach der Versuchsanordnung aus verschiedenem Material. Die Stromzuführung erfolgte über Kupferdrähte, an deren Enden Platinbleche angeschweißt waren. Folgender schematischer Querschnitt veranschaulicht den Aufbau eines solchen Systems in einer Schraubenpresse bei der Elektrolyse von Silberjodid (Fig. 1):

Figur 1



1 Asbestplättchen 2 Glimmerplättchen 3 Zuführungselektroden
4 Ag Anode 5 Pt Kathode 6 Schraubenpresse

Die Asbestplättchen sollen die Starrheit des eingespannten Systems etwas mildern, die Glimmerscheiben eine vollständige Isolierung gewährleisten. Das System kam bei Temperaturen unter 500° C in ein Rohr aus Jenaer Glas, bei höheren Temperaturen in ein Porzellanrohr. Zur Erzielung einer möglichst konstanten und gleichmäßigen Temperatur wurde ein Platinwiderstandsofen von Heräus verwandt. Um in mittleren Temperaturgebieten einen möglichst geringen Temperaturabfall längs des Systems zu gewährleisten, wurde das Glasrohr mit einem dicken Kupfermantel umgeben. Bei 270° war daher auf eine Länge von 7 cm in der Mitte des Ofens kein meßbarer Temperaturabfall zu verzeichnen. Wesentlich ist eine genaue Temperaturmessung, besonders bei temperaturabhängiger gemischter Leitung. Am besten eignet sich hierzu ein Thermoelement. Für Temperaturen über 400° C kam ein geeichtes Platin-Platinrhodium-Element nach Le Chatelier zur Verwendung. Es war mit Eichschein von der Firma Heräus geliefert. Die Spannungsmessung erfolgte durch ein zu diesem Element gehöriges geeichtes Bronzefaden-Millivoltmeter von Siemens & Halske. Für Temperaturen unter 400° C ist die elektromotorische Kraft des Le Chatelierschen Elements für genaue Ablesungen zu klein. In solchen Fällen wurde dann ein Kupfer-Konstantan-Element benutzt, das besonders gut untersucht ist. Die elektromotorische Kraft dieses Elements ist etwa 10 mal größer als die des Platin-Platinrhodium-Elements. Da Konstantandraht jeweils verschiedene Zusammensetzung zeigt, ist eine genaue Eichung notwendig.

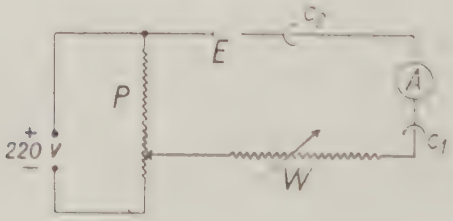
Die Eichung erfolgt mit einem reichsamtlich geprüften Quecksilberthermometer. Es kommt dabei darauf an, daß die Quecksilberkugel des Normalthermometers und die Lötstelle des Elements in dem Eichbad nicht in einem merkbaren Temperaturgefälle liegen. Nach einigen Versuchen mit verschiedenen Badflüssigkeiten wurde die nachstehend beschriebene Einrichtung für zweckentsprechend befunden.

In einer großen Blechdose wird das Eichgefäß, ein Kjeldahlkolben von 500 ccm Inhalt, in Sand eingebettet und mit Paraffin gefüllt. Dann bringt man in ein Reagenzglas bis zur Hälfte Quecksilber. Mittels eines doppelt durchbohrten Korks befestigt, tauchen die Enden des Thermometers und des durch eine Schutzhülle geschützten Thermoelements in das Quecksilber ein. Das Reagenzglas wird nun in das erwärmte Paraffin gesetzt und die aus dem Reagenzglas hervorragenden oberen Enden der Thermometer mit einem eingekerbten Kork im Hals des Kjeldahlkolbens befestigt. In eine dritte Bohrung des oberen Korks kommt ein Thermometer, das die mittlere Temperatur im Hals des Kolbens zur späteren Fadenkorrektur anzeigen soll. Unter die Blechdose werden kräftige Brenner gesetzt. Zu beachten ist, daß die Klemmen des Millivoltmeters vor Luftzug geschützt werden, damit nicht durch eine Temperaturdifferenz der Klemmen eine zusätzliche Thermokraft auftritt.

Die Messung erfolgte bei ansteigender Temperatur. Bei wiederholten Messungen wurde stets eine sehr gute Uebereinstimmung der Werte gefunden.

Die Apparatur wurde zur Elektrolyse folgendermaßen geschaltet (Fig. 2):

Figur 2



Das Potentiometer P hat die Aufgabe, die Netzspannung von 220 Volt Gleichstrom zu unterteilen. Der Sicherheitswiderstand W schützt das Drehspulmilliamperemeter A vor Ueberlastung, falls Kurzschluß im System auftreten sollte. C_1 ist ein Wasserstoffcoulometer zur schnellen Schätzung, C_2 ein Silbercoulometer zur genauen Messung der durchgeflossenen Strommenge. E bedeutet den Anschluß für das zu elektrolysierende System.

Als indifferentes Gas wurde in allen Fällen Stickstoff verwandt. Zur Sauerstoffentfernung dienten vier Waschflaschen mit kalialkalischer Natriumhyposulfitlösung, die spätestens nach drei Versuchen erneuert wurde, da sonst Schwefelwasserstoff auftrat. Auf ein U-Rohr mit Calciumchlorid folgte eine rotglühende, 20 cm lange Schicht von reduziertem Kupferoxyddraht, die für Beseitigung der letzten Sauerstoffspuren sorgte. Die Heizung erfolgte hierbei durch einen elektrischen Röhrenofen mit Hilfe von 2 Carborundstäben, die für direkten Anschluß an das Netz berechnet waren *). Auf die Kupferschicht folgten schließlich zur restlosen Wasserentfernung ein U-Rohr mit Calciumchlorid und zwei U-Rohre mit Phosphorpentoxyd (Abb. 1).

c) Inbetriebnahme der Apparatur.

Um die gesamte Apparatur zu prüfen, wurde der bisher bestuntersuchte Elektrolyt, das α-AgJ, elektrolysiert. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Tubandt[24]) durch Fällung aus Silbernitratlösung mit Kaliumjodid.

---

*) Die Firma Haldenwanger liefert genau passende Schamottezylinder mit Verschlußstücken für diesen Zweck sehr preiswert. Man wickelt um den Zylinder so viele Schichten Asbestpapier, bis ohne Benutzung eines Vorschaltwiderstandes die gewünschte Temperatur erreicht ist. Nebenbei besteht auch die Möglichkeit, den Ofen für Heizung mittels billigen Chromnickeldrahtes einzurichten.

Abbildung 1

Versuch 1

Versuchsbedingungen: Temp. 175 °, I = 10 mA; Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Ag Anode	1,6141		
AgJ 1	3,2628	4,7008	— 0,1761
AgJ 2	2,6729		
AgJ 3	3,7802	6,6293	+ 0,1762
Pt Kathode	0,2089	0,2089	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1762

Versuch 2

Versuchsbedingungen: Temp. 175° C, I = 20 mA; Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Ag Anode	1,6398		
AgJ 1	3,1257	4,5655	— 0,2000
AgJ 2	3,0428	3,0427	— 0,0001
AgJ 3	3,6045		
Pt Kathode	0,2088	4,0133	+ 0,2000

Ag im Coulometer: 0,2000

Die beiden Messungen beweisen, daß wir hier einen experimentell besonders günstig gelagerten Fall vor uns haben. Die erreichbare Genauigkeit, mit der man den Nachweis für die rein elektrolytische kationische Leitung des α-AgJ führen kann, ist außerordentlich hoch, wie auch aus einigen anderen hier nicht angeführten Versuchen hervorgeht. Die Abweichung des kathodisch abgeschiedenen Silbers vom Coulometersilber war niemals größer als 0,1 %.

d) Untersuchung der Elektrizitätsleitung des grünen Mangan(2)-sulfids.

Das grüne Mangan(2)-sulfid wurde bei 200 at zu Zylindern von 12 mm Durchmesser gepreßt, danach geschliffen und poliert. Das Schleifen und Polieren ist bei dieser recht spröden Substanz nicht ganz einfach, aber vorsichtiges Arbeiten, erst mit Polierpapier, später mit Filtrierpapier führt auch hier zum Ziel. Die Anode bestand aus Platinblech, um zuerst einmal festzustellen, ob überhaupt Anzeichen einer Elektrolyse auftraten. Die Versuche wurden bis zu 1000° C, und zwar sämtlich im reinsten Stickstoffstrom ausgeführt. Schutzelektrolytversuche kamen mangels eines geeigneten Schutzelektrolyten nicht in Betracht. Da lediglich eine Wanderung des Mangan(2)-ions wegen des bedeutend kleineren Ionenradius[13]) zu erwarten war, sind die durchgeflossenen Strommengen in Mangan(2)-äquivalenten angegeben. Die Versuche 1—5 sind mit einem Mangan(2)-sulfid gemacht worden, das noch nicht auf 1000° C erhitzt war und daher noch einen ganz geringen Schwefelüberschuß hatte. So erklärt sich auch die geringe Gewichtsabnahme der Zylinder.

Versuch 1:

Versuchsbed.: Temp. 25° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
MnS 1	1,9040	1,9038	— 0,0002
MnS 2	1,4000	1,3999	— 0,0001
MnS 3	2,1280	2,1280	0,0000
Pt Kathode	0,2087	0,2086	— 0,0001

Ag im Coulometer: 0,1716; Manganäquivalent: 0,0874

Versuch 2:

Versuchsbed.: Temp. 100° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
MnS 1	1,7173	1,7173	0,0000
MnS 2	1,4745	1,4745	0,0000
MnS 3	1,8666	1,8666	0,0000
Pt Kathode	0,2087	0,2087	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1953; Mangänäquivalent: 0,0994

Bei diesen beiden Messungen wurden die Platinbleche der Zuführungselektroden als Anoden benutzt. Eine Wägung kam deshalb nicht in Frage.

Versuch 3:

Versuchsbed.: Temp. 200° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2087	0,0000
MnS 1	1,7173	1,7168	— 0,0005
MnS 2	1,4745	1,4740	— 0,0005
MnS 3	1,8666	1,8661	— 0,0005
Pt Kathode	0,5470	0,5470	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1938; Manganäquivalent: 0,0987

Versuch 4:

Versuchsbed.: Temp. 300° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2087	0,0000
MnS 1	1,9768	1,9751	— 0,0017
MnS 2	1,6984	1,6970	— 0,0014
MnS 3	2,8244	2,8218	— 0,0026
Pt Kathode	0,5470	0,5470	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1968; Manganäquivalent: 0,1002

Versuch 5:

Versuchsbed.: Temp. 400° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2087	0,0000
MnS 1	1,9751	1,9741	— 0,0010
MnS 2	1,6970	1,6961	— 0,0009
MnS 3	2,8218	2,8204	— 0,0014
Pt Kathode	0,5470	0,5470	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1879; Manganäquivalent: 0,0957

Versuch 6:

Versuchsbed.: Temp. 500° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2087	0,0000
MnS 1	1,9718	1,9719	+ 0,0001
MnS 2	1,6940	1,6942	+ 0,0002
MnS 3	2,8170	2,8172	+ 0,0002
Pt Kathode	0,5470	0,5470	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1505; Manganäquivalent: 0,0766

Versuch 7:

Versuchsbed.: Temp. 600° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2087	0,0000
MnS 1	1,6922	1,6922	0,0000
MnS 2	1,3315	1,3315	0,0000
MnS 3	1,8261	1,8261	0,0000
Pt Kathode	0,5470	0,5470	0,0000

Ag im Coulometer: 0,1610; Manganäquivalent: 0,0820

Versuch 8:

Versuchsbed. Temp. 700° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2086	— 0,0001
MnS 1	1,6922	1,6919	— 0,0003
MnS 2	1,3315	1,3313	— 0,0002
MnS 3	1,8261	1,8259	— 0,0002
Pt Kathode	0,5470	0,5469	— 0,0001

Ag im Coulometer: 0,1625; Manganäquivalent: 0,0827

Versuch 9:

Versuchsbed.: Temp. 800° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2086	0,2087	+ 0,0001
MnS 1	1,6640	1,6637	— 0,0003
MnS 2	1,5214	1,5213	— 0,0001
MnS 3	1,6778	1,6776	— 0,0002
Pt Kathode	0,5470	0,5472	+ 0,0002

Ag im Coulometer: 0,1726; Manganäquivalent: 0,0879

Versuch 10:

Versuchsbed.: Temp. 900° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2087	0,2092	+ 0,0005
MnS 1	1,6637	1,6631	— 0,0006
MnS 2	1,5213	1,5212	— 0,0001
MnS 3	1,6776	1,6771	— 0,0005
Pt Kathode	0,5378	0,5379	+ 0,0001

Ag im Coulometer: 0,1709; Manganäquivalent: 0,0870

Versuch 11:

Versuchsbed.: Temp. 1000° C, I = 20 mA, Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2092	0,2096	+ 0,0004
MnS 1	1,6631	1,6631	0,0000
MnS 2	1,5212	1,5208	— 0,0004
MnS 3	1,6771	1,6771	0,0000
Pt Kathode	0,5379	0,5386	+ 0,0007

Ag im Coulometer: 0,1656; Manganäquivalent: 0,0843

Aus allen Messungen ergibt sich eine rein metallische Leitung des grünen Mangan(2)-sulfids. Die zuweilen auftretenden geringen Gewichtsänderungen finden sich auch in Leerversuchen vor. Damit zeigt auch das grüne Mangan(2)-sulfid in der Art der Elektrizitätsleitung keine Ausnahme von den bisher untersuchten 2,2-wertigen Metallsulfiden.

D. Die Detektoreigenschaften des grünen Mangan(2)-sulfids.

a) Theorien über den Mechanismus der Gleichrichtung.

Als Detektor bezeichnet man einen Gleichrichter, der aus einer Kombination eines Halbleiters mit einer Metallspitze (Einkristall-Detektor) oder mit einem anderen Halbleiter (Zweikristall-Detektor) besteht. Es soll hier eine Voraussage über die bevorzugte Stromrichtung bei Verwendung des grünen Mangan(2)-sulfids als Detektor gemacht und diese Voraussage dann experimentell geprüft werden.

Um diese Voraussage machen zu können, müssen zunächst in einer kurzen Uebersicht die wichtigsten Theorien des Detektormechanismus kurz angedeutet werden.

Die thermoelektrische Theorie nimmt an, daß durch Joulesche Wärme an der Berührungsstelle ein Thermostrom entsteht. Dieser überlagert sich dem gleichzurichtenden Strom und schwächt oder verstärkt ihn je nach der

Stromrichtung. Nach Ettenreich[25]) ist aber noch bei einer Frequenz von 10^{9} Hertz eine Gleichrichtung möglich, während derartig hohe Wärmeschwingungen undenkbar sind. Außerdem stimmt die Richtung des gleichgerichteten Stroms häufig gar nicht mit der des Thermostroms, dessen Energie zudem auch zu klein ist, überein.

Nach der elektrolytischen Theorie ist die Ursache der Gleichrichtung in der Elektrolyse einer winzigen Wasserhaut, die an der Berührungsstelle vorhanden ist, zu suchen. Die verschieden große Polarisation in beiden Stromrichtungen soll den Gleichrichtereffekt hervorrufen. Demgegenüber stellte Luchsinger[26]) fest, daß die Gleichrichtung des Siliziumcarbiddetektors auch im Glühzustand erhalten bleibt, obgleich dadurch eine sichere Zerstörung der Wasserhaut erreicht wird. Ferner zeigten Streintz und Wesely[27]), daß auch nach Durchgang sehr großer Strommengen, die die Wasserhaut ganz sicher zerstört hätten, der Gleichrichtereffekt erhalten bleibt.

Schottky[28]) hält die verschieden große Uebergangsarbeit der Elektronen an der Berührungsstelle für die Ursache der Detektorwirkung. Eine Deutung des ganz offensichtlichen Zusammenhangs des Konstitutionstyps mit der bevorzugten Stromrichtung kann aber hierdurch nicht gegeben werden. Auch müßten hiernach Detektoren aus reinen, nicht oxydierten Metallen möglich sein, was nicht der Fall ist.

Allen diesen Theorien haftet außer den erwähnten Mißstimmigkeiten noch der empfindliche Mangel an, die Stromrichtung nicht voraussagen zu können. Diese Voraussage kann aber getroffen werden, wenn man den Konstitutionstyp berücksichtigt.

J. N. Frers[29]) [30]) entwickelte daher, aufbauend auf den Erfahrungen der Elektrizitätsleitung und Diffusion in Halbleitern, eine Theorie der Detektorwirkung, mit Hilfe derer man aus der Konstitution eines Kristalls auf die bevorzugte Stromrichtung schließen kann. Ausgehend von Halbleitern mit gemischter Elektrizitätsleitung kann man folgendes Bild entwerfen. Beispielsweise sei ein gemischt leitender Stoff, dessen Ionen- und Elektronenleitung einseitig durch die Kationen besorgt werden soll, mit einer Metallspitze kombiniert. Ist das Metall negativ geladen, werden sich die beweglicheren Kationen der Spitze nähern und einen leich-

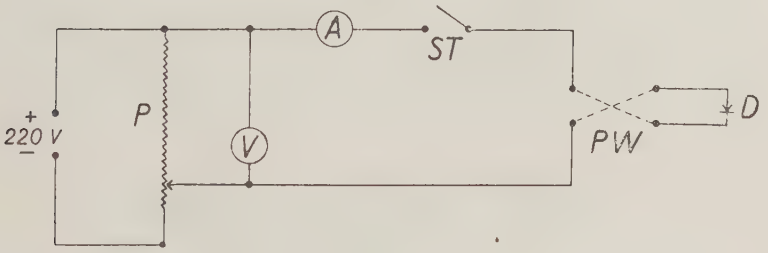
ten Uebertritt der Leitungselektronen ermöglichen. Bei positiver Ladung aber ist der Uebergang bedeutend erschwert, da die positiven Ionen sich von der Metallspitze entfernen. Liegt ein anionischer Leiter vor, hat man den umgekehrten Fall. Jeder gemischte Leiter ist nun tatsächlich ein Detektor, bei dem man aus der Ueberführung der Ionen auf die bevorzugte Stromrichtung schließen kann [30]). Es kann aber auch jede anscheinend quantitativ metallisch leitende Verbindung, die ionogen aufgebaut ist, als Gleichrichter wirken. In solchen Fällen muß durch Diffusionsmessungen eine Entscheidung über die Ionenbeweglichkeit getroffen werden. Verschieden große Ionenbeweglichkeit ist die wichtigste Vorbedingung für eine Detektorwirkung.

Die Ionenbeweglichkeit im grünen Mangan(2)-sulfid ist nicht bekannt. Aus dem erheblichen Unterschied der Ionenradien [13]) aber läßt sich vermuten, daß das Manganion beweglicher als das Schwefelion ist. Die bevorzugte Richtung des Elektronenstroms innerhalb des Detektors wäre also die von der Metallspitze zum Halbleiter. Die folgenden Versuche sollen das entscheiden.

b) Aufbau der Apparatur und Meßmethode.

Zur Feststellung der Gleichrichterwirkung wurden Gleichstromcharakteristiken aufgenommen. Zur Aufnahme der Charakteristiken diente folgende Anordnung (Figur 3):

Figur 3



Die Gleichspannung wird aus dem Netz entnommen, durch das Potentiometer P unterteilt und von dem Drehspulvoltmeter V (Hartmann u. Braun, Multavi I) gemessen.

Wenn durch den Stromwender PW eine bestimmte Stromrichtung festgelegt ist, wird durch Druck auf die Schaltertaste ST der Stromkreis auf kurze Zeit geschlossen und die Stromstärke am Drehspulmilliamperemeter A (Mavometer) und gleichzeitig die Spannung am Voltmeter abgelesen.

Eine kurze Bemerkung über den Bau des Detektors sei eingefügt. An den Hebelarm eines gewöhnlichen Rundfunkdetektors mit Kugelgelenk wurde ein spiralig aufgerollter Platindraht von 0.3 mm Durchmesser angeschweißt. In die Kristallfassung kam ein Bruchstück eines gepreßten Mangan(2)-sulfid-Zylinders. Der Platindraht wurde durch schiefes Abschneiden angespitzt und unter dem leichten Druck der Spirale auf den Kristall gesetzt. Die Messungen mußten mit verhältnismäßig hoher Spannung ausgeführt werden, weil der Widerstand des Mangan(2)-sulfids bei niedriger Temperatur recht groß ist. Versuche bei höheren Temperaturen ergaben keinen besser meßbaren Gleichrichtereffekt, so daß alle Messungen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden. Sehr schwierig war es, bei einer bestimmten Berührungsstelle am Kristall reproduzierbare Werte zu erhalten. Der Gleichrichtereffekt ist nämlich ziemlich klein. Da nur eine sehr kleine Auflagefläche, die durch sehr leichtes Berühren erhalten wird, zu meßbaren Werten führt, genügt schon die geringste Erschütterung, wie sie häufig ganz unvermeidlich ist, um eine Veränderung herbeizuführen. Es wurden insgesamt 6 Versuche ausgeführt. Die hier wiedergegebenen Versuche zeichnen sich durch besonders gute Reproduzierbarkeit aus. Ablesungen bei einer Spannung höher als 40 Volt waren nicht möglich, da auch bei ganz kurzem Stromdurchgang infolge der Jouleschen Wärme eine sehr schnell zunehmende Stromstärke zu verzeichnen war.

Versuch 1:

E Volt	I mA MnS→Pt	I mA Pt→MnS
5	0,024	0,024
10	0,056	0,061
15	0,099	0,107
20	0,131	—
25	0,187	0,216

30	0,240	0,269
35	0,293	0,320
40	0,365	0,400

Versuch 2:

E Volt	I mA Pt→MnS	I mA MnS→Pt
5	0,011	0,003
10	0,032	0,021
15	0,059	0,027
20	0,080	0,048
25	0,109	0,069
30	0,141	0,085
35	0,187	0,139
40	0,245	—

Versuch 3:

E Volt	I mA MnS→Pt	I mA Pt→MnS
5	0,021	0,027
10	0,045	0,059
15	0,069	0,088
20	0,099	0,128
25	0,125	0,163
30	0,171	0,222
35	0,205	0,264
40	0,269	0,328

Die bevorzugte Stromrichtung ist die vom Platin zum Mangan(2)-sulfid. Das Verhalten des Mangan(2)sulfids steht also im Einklang mit der Theorie von J. N. Frers.

D. Die Elektrizitätsleitung im festen Kupfer(1)-sulfid.

a) Frühere Untersuchungen.

Der Leitungscharakter des festen Kupfer(1)-sulfids wurde zuerst von Hittorf[31]) untersucht. Dieser ausge-

zeichnete Beobachter beschreibt zunächst ausführlich die außergewöhnlichen Schwierigkeiten der Reindarstellung. Aus seinen im Anschluß an die Darstellung ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen geht hervor, daß schon ein sehr geringer Gehalt von überschüssigem Schwefel, der nach seiner Meinung in Form von Kupfer(2)-sulfid vorliegt, den Widerstand des Kupfer(1)-sulfids gewaltig herabsetzt. Die Leitfähigkeit des Kupfer(2)-sulfids ist nach Berechnungen aus Hittorfs Messungen durch Bodländer und Idaszewski[40]) etwa 10^6 mal größer als die des Kupfer(1)-sulfids. Schon eine sehr kleine Beimischung kann demnach praktisch allein die Elektrizitätsleitung übernehmen, wobei — als Folge der metallischen Leitung des Kupfer(2)-sulfids — der Anschein rein metallischer Leitung im Kupfer(1)-sulfid erweckt werden kann. Ferner findet man bei Hittorf die Bemerkung, daß das durch Schmelzen vom größten Teil seines überschüssigen Schwefelgehaltes befreite Kupfer(1)-sulfid häufig Verunreinigungen von freiem Kupfer enthält. Auf Grund seiner Versuche kommt Hittorf schließlich zu der Ansicht, daß im Kupfer(1)-sulfid ein elektrolytischer Leiter vorliegt. Es handelte sich allerdings nur um qualitative Untersuchungen, bei denen die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes nicht nachgeprüft wurde.

Streintz[39]) *) konnte diese Ergebnisse Hittorfs nicht bestätigen. Er fand im Kupfer(1)-sulfid wie im Silbersulfid, dem von Hittorf auch elektrolytische Leitung zugeschrieben wurde, rein metallische Leiter. Braun[41]), du Moncel[41]), Guinchant[41]) und Mönch[41]) hatten sich schon früher für die Annahme metallischer Leitung entschieden, da sie keine Polarisation feststellen konnten. Man kann jedoch nicht allein aus dem Fehlen von Polarisation auf metallische Leitung schließen, da als Störungsmöglichkeiten Metallfadenbildung und Bildung von Kupfer(2)-sulfid an der Anode auftreten können. Ein großer Fehler war es weiter, daß die meisten Beobachter natürliche Mineralien verwandten. Diese enthalten fast immer beträchtliche Mengen Kupfer(2)-sulfid, das durch seine außerordentlich große Elektronenleitfähigkeit schon in geringer Beimengung den

*) Literaturzitate 32–41: vgl. hierzu auch C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe, Z. anorg. Ch. 117 (1921) 1.

Leitungscharakter bestimmt. Außerdem ging aus Versuchen von Bidwell[37]), Ehrhardt[38]) und von Haßlinger[39]) hervor, daß man mit Hilfe von Kupfer(1)-sulfid als Elektrolyt feste Ketten mit gut meßbarer elektromotorischer Kraft aufbauen kann. Bodländer und Idaszewski fanden die Angaben Hittorfs bestätigt und konnten elektrolytische Leitung und eine Polarisationsspannung feststellen. Das untersuchte Präparat wurde durch Zugabe von metallischem Kupfer zu geschmolzenem Kupfer(1)-sulfid gewonnen. In dem auf diese Art dargestellten Präparat war, wie aus meinen weiter unten erwähnten Versuchen hervorgeht, gelöstes elementares Kupfer enthalten, wenn die Autoren auch anderer Ansicht sind. Bei den elektrolytischen Versuchen wurde übrigens mit erheblichen Strommengen gearbeitet.

Einen besonderen Standpunkt vertritt Weigel[41]). Er nimmt an, daß elektrolytische Leitung im Kupfer(1)-sulfid und im Silbersulfid durch kleine eingeschlossene Wassermengen vorgetäuscht wird. Das Wasser soll im Innern der Verbindungen kleine Elektrolytzellen bilden und auch bei höherer Temperatur hartnäckig festgehalten werden. Es fehlt aber der Nachweis, daß bei tatsächlich trockenen Präparaten jede elektrolytische Leitung ausgeschlossen ist.

Einige Forscher sprechen das Kupfer(1)-sulfid als elektrolytischen Leiter an, weil sie kathodisch abgeschiedenes Kupfer beobachteten. Bei sehr großen Strommengen würde sich aber auch bei sehr geringer Ionenteilleitfähigkeit eine Kupferabscheidung bemerkbar machen, die bei kleinen Strommengen der Beobachtung entgehen würde. Bodländer und Idaszewski arbeiteten beispielsweise mit bedeutenden Strommengen und Stromstärken.

Alle diese Untersuchungen sind also aus den verschiedensten Gründen mit Vorsicht zu bewerten. Durchweg handelt es sich bei den Elektrolysen um qualitative Versuche, bei denen die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes nicht nachgeprüft wurde.

Erst Tubandt[42]) hat es unternommen, zahlenmäßige Angaben über die Leitungsverteilung zu machen, ohne jedoch eine vollkommen reine Substanz zu benutzen. Das von ihm verwandte Verfahren, die letzten überschüssigen Schwefelreste durch Wasserstoff bei 600° C zu entfernen, ist

nach Pickering und Wegscheider[43])[44]) recht unsicher. Nach meinen Versuchen kommt es hierbei sehr wahrscheinlich zu einer festen Lösung von elementarem Kupfer, das durch teilweise Reduktion entstanden ist, in Kupfer(1)-sulfid. Die Untersuchungen führten Tubandt zu der Ueberzeugung, daß Kupfer(1)-sulfid bei 220° C (also in seiner oberhalb 91° beständigen α-Form) rein elektrolytisch, ß-Kupfer(1)-sulfid dagegen gemischt leitet[11]). Für letzteres findet man allerdings nur eine kurze Erwähnung.

Er beschreibt die beiden Schwierigkeiten bei diesen Messungen, die durch seine Methode vollkommen ausgeschaltet sein sollen: einmal leichtes Durchwachsen von Metallfäden, dann die sehr begierige Aufnahme anodisch entladenen Schwefels durch das Kupfer(1)-sulfid, wobei sich metallisch leitendes Kupfer(2)-sulfid bildet. Wegen des bedeutenden Unterschieds der Leitfähigkeiten der beiden Kupfersulfide zieht Tubandt auch ein Durchwachsen von Kupfer(2)-sulfid-Fäden in Betracht. Ein Kathodenschutz durch Silberjodid kann das Durchwachsen von Metallfäden nicht verhindern, da sich an der Grenzfläche $AgJ\ Cu_2S$ metallisch leitendes CuJ bilden würde. Tubandt versucht hier Abhilfe durch Zwischenschalten eines Zylinders von Silbersulfid zu schaffen, das nach seiner Ansicht in der α-Form eine rein elektrolytisch leitende Verbindung ist. Hierbei sah Tubandts Versuchsanordnung folgendermaßen aus:

$$Ag\ Anode\ /\ Cu_2S\ 1 - Cu_2S\ x\ /\ Ag_2S\ |\ AgJ\ |\ Pt\ Kathode$$

Später wurde dagegen festgestellt, daß α-Silbersulfid in der Hauptsache metallisch leitet[45]). Welche Wirkung dieser Fehlschluß auf die Richtigkeit des Versuchsergebnisses in der Tubandtschen Anordnung gehabt haben kann, kann wegen des Fehlens von eingehenderen Versuchsdaten nicht gesagt werden.

Der zweiten Störungsmöglichkeit versucht Tubandt durch Arbeiten mit kleinen Strommengen, deren Größe aber immer noch verhältnismäßig hoch liegt, auszuweichen.

Eine gewiße metallische Leitungskomponente beobachtet auch Tubandt bei der Kombination von Cu_2S mit AgJ an der Anode bei der Mehrzahl der Versuche, bei denen sich nämlich an der Grenzfläche $Cu_2S\ AgJ$ metallisches Silber ausgeschieden hat, das auf

einen metallischen Leitungsanteil hindeutet. Die Art der Elektrizitätsleitung im Kupfer(1)-sulfid bleibt somit zweifelhaft und soll deshalb in dieser Arbeit einer neuen Untersuchung unterzogen werden.

b) Die Elektrizitätsleitung im festen α-Silbersulfid.

Das Silbersulfid hat eine ähnlich hohe Kationenbeweglichkeit wie das Kupfer(1)-sulfid[45]). Es ist deshalb recht interessant, das merkwürdige Verhalten dieser Substanz in ihrer α-Form etwas näher zu betrachten. Die ersten genauen Untersuchungen stammen wieder von Tubandt[43]). Andere Forscher hatten zwar schon vor ihm elektrolytische Leitung des festen Silbersulfids angenommen, jedoch keine zahlenmäßigen Angaben darüber gemacht. Tubandt beobachtete vollständige Erfüllung des Faradayschen Gesetzes und schloß daraus auf rein elektrolytische Leitung. An sich waren die Versuche scheinbar völlig einwandfrei ausgeführt und mit einer außerordentlichen Uebereinstimmung später wiederholt worden[46]). Trotzdem tauchten Zweifel an der Deutung dieser Versuche auf, da die aus der Diffusionskonstante berechnete Ionenleitfähigkeit bedeutend kleiner war als die gemessene Leitfähigkeit, die rund 200 mal so groß war wie die der bestleitenden festen Elektrolyte. Dennoch war in der Anordnung:

Ag Anode / α-Ag_2S / α-AgJ / Pt Kathode

bei Stromdurchgang die Gewichtsabnahme der Anode und die Gewichtszunahme der Kathode stets gleich der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge.

Erst Wagner[47]) war es vorbehalten, allen Erscheinungen, die zunächst nicht miteinander in Einklang zu bringen waren, eine einheitliche Deutung zu geben. Es würde sich danach bei der Tubandtschen Anordnung Ag Anode / α-Ag_2S / α-AgJ / Pt Kathode folgender Vorgang abspielen:

Bei Stromdurchgang wandern von der Grenze α-Ag_2S / α-AgJ vorwiegend Elektronen zur Anode und nur sehr wenig Silberionen im umgekehrten Sinne. Von der Grenzfläche zur Kathode wird der Strom vollständig durch Silberionen getragen. An der Grenzfläche selbst tritt eine

Reaktion des entladenen Jods mit dem Silbersulfid ein. Die Folge ist eine Verarmung an Ag-Ionen + Elektronen = neutralem Silber, die einen entsprechenden Ueberschuß von Schwefel bewirkt. Das fehlende Silber wird nun ständig in Form von Silberionen + Elektronen nach Art des Anlaufvorgangs[45]) durch Diffusion aus der Anode ersetzt, da das Silberion im Silbersulfid eine besonders große Beweglichkeit besitzt. Dieser Vorgang tritt aber nur bei kleinen Schichtdicken und kleinen Stromdichten ein. Im entgegengesetzten Fall ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers nicht groß genug. Daraus ergibt sich bereits die Art der Änderung der Versuchsbedingungen: Schichtdicke und Stromdichte müssen vergrößert werden. In der Tat führen beide Veränderungen zu dem Ergebnis, daß das Faradaysche Gesetz nur noch zum Teil erfüllt wird, und zwar um so weniger, je mehr diese beiden Größen wachsen[46]). Auch Versuche von Wagner[50]), bei denen am Anodenzylinder außer der Silberanode noch ein nicht in den Stromkreis eingeschaltetes Silberblech angebracht wurde, zeigten, daß bei kleinen Stromdichten die Summe der Gewichtsabnahmen beider Silberstücke dem Faradayschen Gesetz entsprach. Gerade dieser Versuch zeigt vielleicht am eindrucksvollsten die Richtigkeit der Wagnerschen Anschauungen.

c) Die Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid.

Es ist bekannt, daß die Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid außerordentlich schwierig ist, da stets ein geringer Schwefelüberschuß vorhanden ist. Hierdurch können unter Umständen die Verhältnisse bei der Elektrizitätsleitung des reinen Stoffs vollständig verändert werden. Es wurde daher die größte Mühe darauf verwandt, auf irgendeinem Wege Substanz von stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten.

Schon Hittorf[51]) gibt bei seinen Leitfähigkeitsuntersuchungen einen ausführlichen Ueberblick über die Möglichkeiten der Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid. Er findet, daß selbst in der Weißglühhitze der Schwefelüberschuß nicht vollkommen beseitigt werden kann, und vertritt bereits die richtige Ansicht, daß es sich dabei um Beimengung von Kupfer(2)-sulfid handelt. Auch wenn Hittorf Schwefel und Kupfer im stöchiometrischen Verhältnis reagieren läßt,

erhält er kein einheitliches Präparat. Stets setzt sich ein Teil des Schwefels nicht mit dem Kupfer um. Es können also in gewissen Grenzen Kupfer, Kupfer(1)-sulfid und Kupfer(2)-sulfid nebeneinander bestehen. Andere Autoren[40]) beseitigen den Schwefelüberschuß durch Eintragen von Kupfer in geschmolzenes Kupfer(1)-sulfid. Zwar wird hierdurch der größte Teil des überschüssigen Schwefels in Kupfer(1)-sulfid verwandelt, doch muß man, wie das Experiment zeigt, trotz genau berechneter Mengen Auftreten von elementarem Kupfer und Kupfer(2)-sulfid in Kauf nehmen. Die theoretische Zusammensetzung wird nur scheinbar erreicht, da Kupfer, Kupfer(1)-sulfid und Kupfer(2)-sulfid eben in gewissen Grenzen nebeneinander bestehen können.

Es gibt drei grundsätzliche Verfahren, den überschüssigen Schwefel zu verringern:

1. Erhitzen im indifferenten Gasstrom. Hierbei hat man praktisch aber nur solange Erfolg, wie der Schwefel einen merkbaren Dampfdruck zeigt.
2. Durch Zugabe von metallischem Kupfer. Hierbei verunreinigt man die Substanz aber mit freiem Kupfer.
3. Durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrom. Hierbei werden jedoch meist sehr wechselnde Ergebnisse erzielt, da fast immer eine teilweise Reduktion zu metallischem Kupfer stattfindet[43]) [44])

Nach Arbeiten von Wasjuchnowa[51]) und später von Biltz und Juza[52]) braucht Methode 1 nicht aussichtslos zu sein. Wasjuchnowa fand beim Abbau von Kupfer(2)- zu Kupfer(1)-sulfid im Stickstoffstrom, daß die Gewichtsabnahme hinter der theoretisch geforderten zurückblieb. Je höher aber die Temperatur gewählt wurde, desto mehr näherte sich die Zusammensetzung der des Kupfer(1)-sulfids. Die Erhitzung wurde dabei jeweils solange durchgeführt, bis bei der betreffenden Temperatur Gewichtskonstanz eintrat. Bei sehr langer Versuchsdauer hätte die Substanz wahrscheinlich noch mehr Schwefel abgeben können. Die prozentualen Schwefelüberschüsse der von Wasjuchnowa untersuchten Präparate habe ich in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Nr. des Vers.	Temperatur in ° C	Schwefelüberschuß in %
4	600	3,17
2	700	2,78
1	800	2,09
3	900	1,63

Ein von mir unter denselben Bedingungen, aber bei 1150° C hergestelltes Kupfer(1)-sulfid wies einen Schwefelüberschuß von 0,82 % auf. Wasjuchnowa und schon früher Hittorf[31]) und später Posnjak, Allen, Mervin[33]) vertreten die Ansicht, daß dieser Schwefelüberschuß durch Kupfer(2)-sulfid hervorgerufen wird, das sich im Kupfer(1)-sulfid in fester Lösung befindet. Der Schwefeldampfdruck des Kupfer(2)-sulfids kann natürlich durch die Lösung ganz bedeutend erniedrigt werden (Biltz und Juza)[32]). Auf der Suche nach einer Methode der Reindarstellung finden Posnjak, Allen, Mervin[33]), daß sich ein fast reines Produkt nur durch Schmelzen im Vakuum erhalten läßt. Die Kupferanalysen der von diesen Autoren so dargestellten Präparate zeigen noch einen um 0,1 % zu niedrigen Kupfergehalt. Im übrigen finden sie trotz des Vakuums und der hohen Temperatur (1200° C), entgegen der später von Tubandt[4]) geäußerten Ansicht, keinerlei Dissoziationsprodukte. Auf diesen Ergebnissen aufbauend habe ich die folgende Darstellungsmethode entwickelt.

Aus einer 10 %igen, zur Vermeidung allzu feiner Niederschläge, schwach salzsauren Lösung von analysenreinem Kupfersulfat wurde durch Einleiten von reinem, arsenfreien (nach O. Jacobsen[34])) Schwefelwasserstoff Kupfer(2)-sulfid gefällt. Der Niederschlag wurde einige Male dekantiert und dann filtriert. Das Waschen wurde auf ein Minimum beschränkt, da feuchtes Kupfer(2)-sulfid sehr oxydabel ist. Der Niederschlag wurde bei Wasserbadtemperatur im Vakuum getrocknet, sodann mit Schwefel vermischt im trocknen reinen Schwefelwasserstoffstrom 1 Stunde auf etwa 470° C erhitzt, um etwa vorhandene Sulfat- oder Oxydreste wieder in Sulfid zu überführen. Das Produkt, das zunächst eine dunkelgrüne Farbe besaß, war jetzt schön dunkelblau. Der Abbau zu Kupfer(1)-

sulfid, der im Schwefelwasserstoffstrom schon begonnen hatte, wurde jetzt durch etwa vierstündiges Schmelzen bei 1150° C im trockenen, vollkommen sauerstoffreien Stickstoffstrom fortgesetzt. Das nunmehr metallisch graue Präparat zeigte bei der Elektroanalyse folgende Zusammensetzung.

1. Einwaage: 0,3217	2. Einwaage: 0,3545
Kupfer: 0,2542	Kupfer: 0,2803
% Cu: 79,02%	% Cu: 79,06%

im Mittel: 79,04 % (nach der Theorie 79,86 %)

Um den beträchtlichen Schwefelüberschuß zu verringern, wurde nun zu dem Verfahren von Posnjak, Allen und Mervin[53]) gegriffen, wonach das Präparat im Vakuum geschmolzen wird. Zur Verwendung kam eine einstufige Quecksilberdampfstrahlpumpe. Die Druckmessung erfolgte durch ein verkürztes Mc. Leod-Manometer, das Ablesungen bis zu einem Druck von 10^{-3} mm Hg gestattete. Die Substanz befand sich in einem großen unglasierten Porzellanschiffchen, das in einem außen glasierten Porzellanrohr stand. Als Verschlüsse dienten zwei runde Eisenscheiben von 20 mm Dicke und 42 mm Durchmesser. In die Scheiben war eine 15 mm tiefe Rinne, die etwas breiter als die Wandstärke des Porzellanrohrs war, eingefräst. Das eine Verschlußstück enthielt eine Bohrung für den Pumpenanschluß, das andere eine kleinere für das Thermoelement. Die eingefräste Rinne wurde nun mit Picein gefüllt, das Rohrende kräftig erhitzt und das Eisenstück über das Rohr geschoben. Das Picein schmolz und man konnte die eisernen Verschlußscheiben etwa 15 mm weit über das Rohr schieben. Auf der einen Seite wurde ein Glasrohr mittels eines kleinen aufgezogenen Gummistopfens, auf der anderen Seite das Thermoelement mit Picein in die vorgesehenen Oeffnungen gekittet. Zwischen Rohr und Pumpenanschluß befand sich noch eine Gasfalle in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft, damit kein Schwefel die Quecksilberdampfstrahlpumpe verunreinigte. Zur Heizung des Rohrs diente der schon erwähnte Heräusofen. Damit bei den erforderlichen hohen Temperaturen das Picein nicht durch Strahlung oder Wärmeleitung weich werden konnte, wurden die Verschlußstücke, obwohl sie noch

etwa 18 cm vom Ofenende entfernt waren, mit Wasser gekühlt. Ein Stück benetzbaren Stoffs wurde um die Enden gewickelt und mit Wasser betropft. Hierdurch kam eine vollkommen ausreichende Kühlung zustande. Trotzdem die einzelnen Teile der Apparatur mit Gummischläuchen verbunden waren, wurde ein tadelloses Vakuum erzielt. Häufig konnten sogar Drucke bis zu 10^{-3} mm Hg herunter gemessen werden. (Abb. 2)

Abbildung 2

Die Schmelze blieb eine Stunde im Vakuum. Nach der Abkühlung resultierte ein metallisch grauer Barren, der außen einige Flecke elementaren Kupfers zeigte. Beim Zerkleinern wurde im Innern eine Anzahl dünner Kupferdrähte gefunden, die nach Möglichkeit herausgesucht und entfernt wurden. Es muß hier gleich erwähnt werden, daß im Verlaufe der Arbeit noch wichtige Verbesserungen der Reindarstellung gemacht wurden, von denen aber erst später die Rede sein wird.

Bei der elektrolytischen Kupferbestimmung ergab dieses Präparat die folgenden Werte

1. Einw.: 0,4000	2. Einw.: 0,3633	3. Einw.: 0,3707
Kupfer: 0,3191	Kupfer: 0,2896	Kupfer: 0,2957
% Cu: 79,78%	% Cu: 79,71%	% Cu: 79,77%

Im Mittel: 79,75 % (nach der Theorie: 79,86 %)

Diese Werte befinden sich in guter Uebereinstimmung mit den Resultaten der drei amerikanischen Forscher, die

79,76 % Kupfer fanden. Das so dargestellte Kupfer(1)-sulfid wurde für die folgenden Versuche verwandt.

d) Untersuchung der Elektrizitätsleitung des α-Kupfer(1)-sulfids.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Kupfer(1)-sulfid wurde bei einem Druck von etwa 200 at zu Zylindern gepreßt, geschliffen und poliert. Hierbei mußte genau wie beim grünen Mangan(2)-sulfid verfahren werden, da eine ähnliche Sprödigkeit vorlag. Zur Elektrolyse wurde ebenfalls die gleiche Apparatur benutzt. Die Zylinder ließen sich nach jedem Versuch leicht voneinander trennen, sodaß eine einwandfreie Wägung gewährleistet war. Die kathodische Kupferabscheidung ließ sich jedoch nur selten vom Kathodenzylinder getrennt wägen.

Versuch 1:

Temp.: 220° C, I = 20 mA, Dauer etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,6112	1,6110	— 0,0002
Cu_2S 1	3,3309	3,3306	— 0,0003
Cu_2S 2	3,2596	3,2594	— 0,0002
Cu_2S 3	2,6940	2,6938	— 0,0002
Cu_2S 4	2,6909	2,6911	+ 0,0002
Cu_2S 5	3,2422	3,2414	— 0,0008
Pt Kathode	0,5333	0,5333	0,0000
			Zus. — 0,0015

Ag im Coulometer: 0,1814; CuÄquivalent: 0,1069

Versuch 2:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,6460	1,6306	— 0,0154
Cu_2S 1	2,2559	2,2513	— 0,0046
Cu_2S 2	2,7496	2,7464	— 0,0032
Cu_2S 3	2,5941	2,5914	— 0,0027
Cu_2S 4	2,1380	2,1369	— 0,0011
Cu_2S 5	3,1644	3,1605	— 0,0039
Pt Kathode	0,5333	0,5618	+ 0,0285
			Zus. — 0,0024

Ag im Coulometer: 0,2020; Cu Äquivalent: 0,1190

Versuch 3:

Temp.: 446° C, I — 10 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,8452	1,8403	— 0,0049
Cu_2S 1	2,4295	2,4255	— 0,0040
Cu_2S 2	2,2518	2,2472	— 0,0046
Cu_2S 3	2,2163	2,2131	— 0,0032
Cu_2S 4	2,7079	2,7069	— 0,0010
Cu_2S 5	2,6114	2,6108	— 0,0006
Pt Kathode	0,5291	0,5341	+ 0,0050
			Zus. — 0,0133

(einschl. Verlust an Haarkupfer)

Ag im Coulometer: 0,0845; Cu Äquivalent: 0,0498

Gesamtmenge des Haarkupfers etwa 0,0083 g

Versuch 4: (mit den gleichen Zylindern wie in 2)

Temp.: 446° C. I 20 mA. Dauer etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch: mit Haarkupfer	nach Versuch: ohne Haarkupfer	Differenz: ohne Haarkupferverlust
Cu Anode	2,1257	2,1224		— 0,0033
Cu_2S 1	2,2515	2,2504	2,2501	— 0,0011
Cu_2S 2	2,7465	2,7446	2,7445	— 0,0019
Cu_2S 3	2,5915	2,5891	2,5884	— 0,0024
Cu_2S 4	2,1368	2,1350	2,1341	— 0,0018
Cu_2S 5	3,1606	3,1640	3,1599	+ 0,0034
Pt Kathode	0,2098	0,2142		+ 0,0044
				Zus. — 0,0027

II, im Wasserstoffcoulometer auf Normalbedingungen reduziert: 20,70 ccm

Cu Äquivalent: 0,1173

Gesamtmenge des Haarkupfers: 0,0061

Versuch 5:

Temp.: 446° C, I = 0, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch: mit Haarkupfer	nach Versuch: ohne Haarkupfer	Differenz: ohne Haarkupferverlust
Cu Blech	1,8967	1,8963		— 0,0004
Cu_2S 1	1,9720	1,9715	1,9712	— 0,0005
Cu_2S 2	2,5836	2,5828	2,5825	— 0,0008
Cu_2S 3	2,6240	2,6230	2,6220	— 0,0010
Cu_2S 4	2,0702	2,0696	2,0696	— 0,0006
Cu_2S 5	2,5011	2,4998	2,4995	— 0,0013
Pt Blech	0,5289	0,5297		+ 0,0008
				Zus. — 0,0038

Ag im Coulometer, 0,0000
Gesamtmenge des Haarkupfers: 0,0019

Versuch 6:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer etwa: 2 Std. Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	2,4280	2,4166	— 0,0114
Cu_2S 1	2,1928	2,1884	— 0,0044
Cu_2S 2	2,6435	2,6385	— 0,0050
Cu_2S 3	2,7602	2,7554	— 0,0048
Cu_2S 4	2,1577	2,1542	— 0,0035
Cu_2S 5	2,9233		
Pt Kathode	0,2097	3,1564	+ 0,0234
			Zus. — 0,0057

H_2 im Wasserstoffcoulometer auf Normalbedingungen reduziert: 19,50 ccm
Cu Äquivalent: 0,1105

Versuch 7:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch: mit Haarkupfer	nach Versuch: ohne Haarkupfer	Differenz: ohne Haarkupferverlust
Cu Anode	1,6693		1,6546	— 0,0147
Cu_2S 1	2,5075		2,5007	— 0,0068

Cu_2S 2	3,4738		3,4635	— 0,0103
Cu_2S 3	3,2802	3,2755	3,2750	— 0,0047
Cu_2S 4	2,8461	2,8430	2,8423	— 0,0031
Cu_2S 5	2,4634	3,0205	3,0187	+ 0,0282
Pt Kathode	0,5289			
			Zus.	— 0,0114

Ag im Coulometer: 0,1847; Cu Äquivalent: 0,1088
Gesamtmenge des Haarkupfers: 0,0030 g

Versuch 8:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,7863	1,7814	— 0,0049
Cu_2S 1	3,0009	2,9941	— 0,0068
Cu_2S 2	2,6296	2,6255	— 0,0041
Cu_2S 3	3,1721	3,1684	— 0,0037
Cu_2S 4	2,2009	2,2001	— 0,0008
Cu_2S 5	2,9683	3,1902	+ 0,0124
Pt Kathode	0,2095		
		Zus.	— 0,0079

Ag im Coulometer: 0,1907; Cu Äquivalent: 0,1124

Versuch 9:

Temp.: 420° C, I = 10 mA; Dauer etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,9193	1,9184	— 0,0009
Cu_2S 1	2,4689	2,4647	— 0,0042
Cu_2S 2	2,2517	2,2501	— 0,0016
Cu_2S 3	2,2157	2,2146	— 0,0011
Cu_2S 4	3,3225	3,3213	— 0,0012
Cu_2S 5	2,5127	3,0433	+ 0,0015
Pt Kathode	0,5291		
		Zus.	— 0,0075

Ag im Coulometer: 0,1027; Cu Äquivalent: 0,0605

Versuch 10:

Temp.: 420° C I = 10 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,5374	1,5263	— 0,0111
Cu_2S 1	2,3070	2,3035	— 0,0035
Cu_2S 2	2,3163	2,3139	— 0,0024
Cu_2S 3	2,5148	2,5123	— 0,0025
Cu_2S 4	2,9676	2,9642	— 0,0034
Cu_2S 5	2,6775	2,9046	+ 0,0176
Pt Kathode	0,2095		
			Zus. — 0,0053

Ag im Coulometer: 0,1000; Cu Äquivalent: 0,0589

Versuch 11:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2096	0,2096	0,0000
Cu_2S 1	3,0954	3,0875	— 0,0079
Cu_2S 2	2,3741	2,3681	— 0,0060
Cu_2S 3	2,7866	2,7824	— 0,0042
Cu_2S 4	2,6810	2,6790	— 0,0020
Cu_2S 5	3,2852	3,8231	+ 0,0089
Pt Kathode	0,5290		
			Zus. — 0,0112

Ag im Coulometer: 0,1915; Cu Äquivalent: 0,1128

Versuch 12:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,5289	0,5294	+ 0,0005
Cu_2S 1	2,5582	2,5490	— 0,0092
Cu_2S 2	2,8045	2,7968	— 0,0077
Cu_2S 3	2,7683	2,7621	— 0,0062
Cu_2S 4	2,9281	2,9250	— 0,0031
Cu_2S 5	2,6768	2,8955	+ 0,0092
Pt Kathode	0,2095		
			Zus. — 0,0165

Ag im Coulometer: 0,1906; Cu Äquivalent: 0,1123

Versuch 13:

Temp.: 420° C, I = 10 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,5288	0,5291	+ 0,0003
Cu_2S 1	2,9313	2,9204	— 0,0109
Cu_2S 2	2,7618	2,7565	— 0,0053
Cu_2S 3	2,9412	2,9355	— 0,0057
Cu_2S 4	2,4325	2,4268	— 0,0057
Cu_2S 5	2,8317		
Pt Kathode	0,2094	3,0472	+ 0,0061
			Zus. — 0,0212

Ag im Coulometer: 0,1110; Cu Äquivalent: 0,0654

Versuch 14:

Temp.: 420° C, I = 0 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch: mit Haarkupfer	nach Versuch: ohne Haarkupfer	Differenz: mit Haarkupferverlust
Cu_2S 1	3,6050		3,5968	— 0,0082
Cu_2S 2	2,5995		2,5959	— 0,0036
Cu_2S 3	2,7714	13,5355	2,7665	— 0,0049
Cu_2S 4	1,9325		1,9292	— 0,0033
Cu_2S 5	2,6460		2,6428	— 0,0032
				Zus. — 0,0232

Gesamtgewicht vor Versuch (gewogen): 13,5542
Gesamtmenge des Haarkupfers: 0,0045
Differenz ohne Haarkupferverlust, zusammen: — 0,0187

Versuch 15:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,6071	1,5929	— 0,0142
Cu_2S 1	3,0910	3,0640	— 0,0270
Cu_2S 2	3,0989	3,0739	— 0,0250
Cu_2S 3	3,5979	3,5706	— 0,0273
Cu_2S 4	2,8007	2,7763	— 0,0244
Cu_2S 5	2,7428		
CuBr 1	3,7215	9,6739	— 0,0395*)
CuBr 2	3,2492	(3,2377)	
Pt Kathode	0,2095	0,3272	+ 0,1177
			Zus. — 0,0398

Ag im Coulometer: 0,2002; Cu Äquivalent: 0,1180
Die eingeklammerten Gewichte sind unsicher.

Versuch 16:

Temp.: 420° C I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,7466	1,7427	— 0,0039
Cu_2S 1	2,4804	2,4600	— 0,0204
Cu_2S 2	3,1179	3,0920	— 0,0259
Cu_2S 3	2,2167	2,1941	— 0,0226
Cu_2S 4	3,1224	3,0929	— 0,0295
Cu_2S 5	2,6157	(2,6020)	
CuBr 1	2,7668	(2,7396)	— 0,0455*)
CuBr 2	3,1965	(3,1891)	
Pt Kathode	0,5288	0,6457	+ 0,1169
			Zus. — 0 0309

Ag im Coulometer: 0,1989; Cu Äquivalent: 0,1172
Die eingeklammerten Gewichte sind unsicher.

*) Differenz der drei zusammengewogenen Zylinder Cu_2S 5, CuBr 1 und CuBr 2.

Versuch 17:

Temp.: 420° C, I = 50 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,6160	1,5898	— 0,0262
Cu_2S 1	3,1363	3,1265	— 0,0098
Cu_2S 2	3,1766	3,1676	— 0,0090
Cu_2S 3	2,3882	2,3840	— 0,0042
Cu_2S 4	2,9233	2,9216	— 0,0017
Cu_2S 5	3,0243	3,5859	+ 0,0334
Pt Kathode	0,5282		
			Zus. — 0,0175

Ag im Coulometer: 0,4448; Cu Äquivalent: 0,2621

Besprechung der Versuchsergebnisse:

Versuch 1.

Anzeichen elektrolytischer Leitung waren bei diesem Versuch nicht zu bemerken. Ueber die Ursache der Gewichtsabnahme in allen Versuchen soll erst später etwas gesagt werden. Sie hat nichts mit elektrolytischen Erscheinungen zu tun.

Versuch 2.

Da in Versuch 1 das Kupfer(1)-sulfid rein metallisch leitete, wurde bei allen folgenden Versuchen zu höheren Temperaturen übergegangen. Bei Versuch 2 hat ganz deutlich unter dem Einfluß der angelegten Spannung ein Kupfertransport stattgefunden. Das an der Kathode entladene Kupfer hatte sich in kompakter Form abgeschieden. Außer der Anode haben auch die einzelnen Zylinder Kupfer abgegeben. Die größte prozentuale Abnahme fällt auf den Anodenzylinder. Irgendwelche Merkmale einer Kupfer- bezw. Kupfer(2)-sulfid-Fadenbildung waren nicht zu bemerken. Der elektrolytische Leitungsanteil der Kupferionen, der lediglich aus der Gewichtszunahme der Kathode berechnet wurde, beträgt 24,0 %.

Versuch 3.

Die Stromstärke betrug hier im Gegensatz zu Versuch 1 und 2 nur 10 mA. Da die Versuchsdauer in allen Versuchen gleich lang war, ergibt sich also nur die halbe Strommenge. Nach Beendigung des Versuchs 3 war aus den einzelnen Zylindern, von Cu_2S 1 bis Cu_2S 5 in zunehmendem Maße eine größere Menge von feinstem Haarkupfer herausgewachsen. Leider konnte das Gewicht nicht einwandfrei festgestellt werden, da der größte Teil der Kupferhaare bei der geringsten Erschütterung abbrach. Unter Berücksichtigung der Gesamtabnahme des Systems aus analogen Versuchen (0,0050 g) belief sich das Gewicht des Haarkupfers auf etwa 0,0083 g. Dies war der einzige Fall, bei dem sich im Temperaturgebiet 420 — 446° C und bei Verwendung noch unbenutzten Kupfer(1)-sulfids bei

Stromdurchgang Haarkupfer gebildet hat. Auch in diesem Versuch waren wie in allen folgenden Anzeichen einer Kupfer- bezw. Kupfer(2)-sulfid-Fadenbildung nicht zu bemerken. Auffällig ist die relativ große Gewichtsabnahme der Anodenzylinder. Der elektrolytische Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode, beträgt 10,0 %.

Versuch 4.

Bei gleicher Stromstärke und etwas höherer Temperatur wurden dieselben Zylinder wie in Versuch 2 verwandt. Die kathodische Kupferabscheidung und der Anodenangriff sind kleiner als in Versuch 2 und 3. Gleichzeitig hat sich eine geringe Menge Haarkupfer gebildet. Der elektrolytische Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode und Kathodenzylinder, beträgt 7,2 %.

Versuch 5.

Dieser Versuch sollte Aufschluß über die in den Versuchen 1 —4 eingetretene Gewichtsabnahme geben und wurde daher unter Stromlosigkeit, aber sonst den gleichen Bedingungen wie in Versuch 3 und 4 ausgeführt. Hierbei zeigte sich eine Gewichtsabnahme, deren Größe der bei den elektrolytischen Versuchen gefundenen ähnlich war. Die Gewichtsabnahme in den vorhergehenden Versuchen hatte also nichts mit elektrolytischen Erscheinungen zu tun und ist bei der Auswertung der elektrolytischen Versuche als normale Gewichtsabnahme zu berücksichtigen (s. unten). Wie in Versuch 3 war Haarkupfer aus den einzelnen Zylindern herausgewachsen. Auch das Kupferblech hat eine geringe Menge Kupfer abgegeben.

Versuch 6.

Für diesen Versuch wurden die gleichen Bedingungen wie in Versuch 2 gewählt. Das abgeschiedene Kupfer stammt auch hier sowohl aus der Kupferanode als auch aus den einzelnen Zylindern. Beachtenswert ist wieder, daß die Anodenzylinder mehr als die Kathodenzylinder an Gewicht abgenommen haben. Irgendwelche Besonderheiten gegen-

über Versuch 2 waren nicht zu verzeichnen. Bei der Berechnung des elektrolytischen Leitungsanteils mußte in diesem Fall, wie in allen Fällen, in denen Kathode und Kathodenzylinder zusammengewogen wurden, die normale Gewichtsabnahme des Kathodenzylinders berücksichtigt werden. Unter normaler Gewichtsabnahme soll der Gewichtsverlust verstanden werden, der auch ohne Stromdurchgang eingetreten wäre. Um diese Größe zu berechnen, mußte eine gleichmäßige Abnahme aller Zylinder des Systems vorausgesetzt werden, wobei dann aus der Gesamtabnahme des Systems der prozentuale Anteil des Kathodenzylinders errechnet werden konnte. Die Abnahme des Kathodenzylinders wurde dann zum Gewicht der kathodischen Kupferabscheidung hinzugezählt. In einigen Versuchen sieht man deutlich gestaffelte Gewichtsabnahmen, die hier wegen der Unsicherheit einer Berechnung der Einzelabnahmen der Zylinder nicht beachtet werden sollen. Nach Aufteilung der Gesamtabnahme beträgt der elektrolytische Leitungsanteil 22,4 %.

Versuch 7.

Hier stieg die Temperatur versehentlich für kurze Zeit (etwa 15 Min.) auf etwa 60° C. Die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Kupfers ist größer als in allen Versuchen, außer Versuch 2 und 17. Die Kathodenzylinder zeigten eine geringe Haarkupferausscheidung. Die Anodenzylinder weisen wieder die größte Gewichtsabnahme auf. Der elektrolytische Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode und des Kathodenzylinders, beträgt nach Aufteilung der Gesamtabnahme 27,8 %.

Versuch 8.

Unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch 2 und 6 ausgeführt, zeigt er auch dieselben Erscheinungen. Die Abscheidung an der Kathode stammt auch hier aus der Kupferanode und den einzelnen Kupfer(1)-sulfidzylindern. Die Abnahme des Anodenzylinders ist gegenüber der Abnahme der Kathodenzylinder relativ groß. Die Versuche 2, 6 und 8 zeigen also ein ziemlich geschlossenes Bild. Nach Aufteilung der Gesamtabnahme beträgt der elektrolytische

Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode plus Kathodenzylinder, 12,5 %.

Versuch 9 und 10.

Diese beiden Versuche ergeben keine wesentlich neuen Auswertungsmöglichkeiten. Beide sind mit der Stromstärke von 10 mA ausgeführt. Um die Versuchsdauer in allen Versuchen einheitlich zu halten, ergab sich also auch nur eine halb so große Strommenge als bei den Versuchen mit der Stromstärke 20 mA. Die Kupferabscheidung an der Kathode und der Anodenangriff sind trotz der genau gleichen Versuchsbedingungen vollkommen verschieden. Doch stammt auch hier das abgeschiedene Kupfer aus der Anode und den einzelnen Zylindern. In Versuch 9 ist die Abnahme der Anodenzylinder wieder wesentlich größer als die Abnahme der Kathodenzylinder. In Versuch 10 ist diesbezüglich nichts festzustellen. Nach Aufteilung der Gesamtabnahme beträgt der elektrolytische Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode plus Kathodenzylinder, in Versuch 9: 5,0 %, in Versuch 10: 31,9 %.

Versuch 11, 12 und 13.

Die bisherigen Versuche brachten quantitativ keine übereinstimmenden Ergebnisse. Der elektrolytische Leitungsanteil war in allen Fällen verschieden. Auffällig war auch der sehr unregelmäßige Anodenangriff. Um wenigstens diese Fehlerquelle auszuschließen, wurden die Versuche 11, 12 und 13 mit einer Platinanode ausgeführt. Durch die Gewichtsveränderungen der einzelnen Zylinder sollten dann Schlüsse auf die Höhe der elektrolytischen Leitung gezogen werden.

Gemeinsam ist diesen Versuchen die Kupferabgabe der einzelnen Cu_2S-Zylinder und zwar von der Kathode zur Anode in zunehmendem Maße. Der elektrolytische Leitungsanteil ist in den mit 20 mA ausgeführten Versuchen fast gleich, in den mit 10 mA und der halben Strommenge ausgeführten bedeutend größer. Der elektrolytische Leitungsanteil, berechnet aus der Gewichtszunahme der Kathode plus Kathodenzylinder, beträgt nach Aufteilung der Gesamtabnahme in Versuch 11: 10,2 %, in Versuch 12: 11,0 % und in Versuch 13: 15,0 %.

Versuch 14.

Um festzustellen, ob die sehr große Gewichtsabnahme des Systems in den Versuchen 11 — 13 durch elektrolytische Erscheinungen bedingt war, wurde Versuch 14 unter sonst gleichen Bedingungen wie Versuch 11 — 13, aber unter Stromlosigkeit ausgeführt. Die Gesamtabnahme ist von gleicher Größenordnung wie in den Versuchen 11 — 13. Genau wie bei dem analogen Versuch 5 war auch hier eine beträchtliche Haarkupferentwicklung zu beobachten, deren Menge die von Versuch 5 noch bedeutend übertraf.

Versuch 15 und 16

Die elektrolytischen Versuche 2 —4 und 6 — 13 zeigten keine einheitlichen Ergebnisse für etwa vorhandene elektrolytische Leitung des reinen Kupfer(1)-sulfids. In den Versuchen 15 und 16 wurde daher die Tubandtsche Schutzelektrolytmethode unter Verwendung von α-CuBr als kathodischer Schutzelektrolyt benutzt. ß-CuBr ist nach Frers und Leopold[36]) oberhalb etwa 200° C ein gemischter Leiter, dessen elektrolytischer Leitungsanteil, der nur durch Kupferionen zustande kommt, mit der Temperatur wächst und bei etwa 350° C 100 % beträgt. Das oberhalb etwa 380° C beständige α-CuBr leitet ebenfalls quantitativ elektrolytisch und scheidet das Kupfer besonders kompakt an der Kathode ab, so daß es sich oberhalb der Umwandlungstemperatur sehr gut zum Schutzelektrolyten eignet.

Die für die Auswertung dieser beiden Versuche wichtige Trennung des Zylinders CuBr 1 vom Zylinder Cu_2S 5 war in keiner Weise zu erreichen. So können Ergebnisse aus den Kathodenvorgängen nur schwierig entnommen werden, besser dagegen aus den Anodenvorgängen.

Durch einen Leerversuch, bei dem ein Kupfer(1)-bromid- und ein Kupfer(1)-sulfid-Zylinder aufeinandergepreßt im Stickstoffstrom bei 420° erhitzt wurden, konnte gezeigt werden, daß an der Grenzfläche CuBr Cu_2S eine Reaktion unter Gewichtsabnahme eintritt. Sie kann in der Versuchszeit (etwa 2 Std.) bis zu 12 mg betragen. Dieser Reaktionsverlust muß bei der quantitativen Auswertung

der Versuche mit Kupfer(1)-bromid als Schutzelektrolyt berücksichtigt werden. Neben der Anode haben auch die einzelnen Cu_2S-Zylinder außerordentlich viel Kupfer abgegeben. Die Abnahme verteilt sich ziemlich gleichmäßig auf alle Cu_2S-Zylinder. Der elektrolytische Leitungsanteil ist nicht genau berechenbar (s. unten). Wenn die normale Abnahme der Zylinder Cu_2S 1 — Cu_2S 4 mit 20 mg angesetzt wird, beträgt die elektrolytische Leitung, berechnet aus dem Gewichtsverlust dieser vier Zylinder in Versuch 15 mindestens 83,0 %, in Versuch 16 mindestens 70,2 %.

Versuch 17.

Im Versuch 17 sollte das Verhalten des Kupfer(1)-sulfids bei größeren Stromstärken und (wegen der überall gleichen Versuchsdauer) größeren Strommengen ermittelt werden. Die Stromstärke betrug 50 mA. Man bemerkt ähnliche Ergebnisse wie in Versuch 2. Wieder haben sowohl die Kupferanode wie auch die einzelnen Cu_2S-Zylinder Kupfer abgegeben. Der elektrolytische Leitungsanteil beträgt 14,1 %.

e) Zusammenfassung und Auswertung der Versuche 1—17.

In allen Versuchen, außer Versuch 1, ist ein Teil des Stroms durch Kupferionen transportiert worden. In der folgenden Tabelle findet man die elektrolytischen Leitungsanteile der Kupferionen verzeichnet.

Vers. 1: 0,0 %		Vers. 7: 27,8 %		
Vers. 2: 24,0 %		Vers. 8: 12,5 %		mit Cu-
Vers. 3: 10,0 %	mit Cu-	Vers. 9: 5,0 %		Anode
Vers. 4: 7,2 %	Anode	Vers. 10: 31,9 %		
Vers. 5: —		Vers. 11: 10,2 %		mit Pt-
Vers. 6: 22,4 %		Vers. 12: 11,0 %		Anode

Vers. 13: 15,0 % mit Pt-Anode
Vers. 14: —
Vers. 15: mindestens 80,0 % } Schutzelektrolyt-
Vers. 16: mindestens 70,2 % } versuche
Vers. 17: 14,1 % mit Cu-Anode

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, daß meistens bei den Versuchen mit Kupferanode der elektrolytische Leitungsanteil größer ist als bei den Versuchen, die mit einer Platinanode ausgeführt wurden. Die besonders große Abnahme der Anodenzylinder in fast allen Versuchen zeigt, daß wirklich Ionenleitung stattgefunden hat.

In den Versuchen 5 und 14, die unter Stromlosigkeit ausgeführt wurden, hatten sich bedeutende Mengen Haarkupfer aus den Cu_2S-Zylindern ausgeschieden. Dies Verhalten deutet auf gelöstes elementares Kupfer hin, das bei der Temperatur von 420° C bezw. 446° C als Haarkupfer aus den Zylindern herauswuchs. Die Tatsache, daß sich trotz eines Kupferunterschusses gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung, wie es bei diesem Präparat der Fall war, metallisches Kupfer in der Substanz befinden kann, zeigt, daß Kupfer, Kupfer(1)- und Kupfer(2)-sulfid in gewissen Grenzen nebeneinander bestehen können, was bereits von Hittorf wahrscheinlich gemacht wurde. Da eine Beimengung von gleichen Teilen Kupfer und Kupfer(2)-sulfid die Zusammensetzung von Kupfer(1)-sulfid besitzt, kann sie sich durch analytische Kupferbestimmung nicht bemerkbar machen.

Die in den Leerversuchen auftretende Haarkupferbildung wurde in fast allen Fällen durch Anlegen einer Spannung verhindert. Wie in der zweiten Versuchsreihe gezeigt werden wird, leitet Kupfer(1)-sulfid, das kein metallisches Kupfer gelöst enthält, den elektrischen Strom rein metallisch.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich das gelöste Kupfer unmittelbar an dem Stromtransport beteiligt hat, da angenommen werden muß, daß es auf Grund der Wagnerschen Theorie als Ion + Elektron in das Gitter des Kupfer(1)-sulfids eingebaut war. Die Menge der einzelnen kathodischen Kupferabscheidungen ist, wenn das von der Kupferanode nachgelieferte Kupfer von der Kathodenabscheidung abgezogen wird, nicht so groß, daß sie nicht allein auf gelöstes Kupfer zurückgeführt werden könnte. Hierin würde auch die verhältnismäßig geringe Kupferabscheidung in den Versuchen 11 — 13, die mit Platinanoden ausgeführt wurden, eine Erklärung finden; denn hier konnte kein anodisches Kupfer in die Substanz hineindiffundieren.

In den Versuchen 3 und 9 erscheint Kurzschluß durch Kupferfadenbildung wahrscheinlich, da hier nur sehr geringe kathodische Kupferabscheidungen zu verzeichnen waren. Besonders in Versuch 3 scheint zunächst eine größere Menge Kupfer niedergeschlagen zu sein. Dieses Kupfer befand sich dann nach Eintritt des Kurzschlusses in einem sehr schwachen elektrischen Feld, sodaß ein fast ungehindertes Wegdiffundieren möglich war. Infolgedessen trat hier Haarkupferbildung auf.

In den Schutzelektrolytversuchen 15 und 16 ist hochprozentige elektrolytische Leitung zu verzeichnen, denn die Kupfermengen, die die einzelnen Cu_2S-Zylinder abgegeben haben, kommen bereits in ihrer Summe dem Stromäquivalent sehr nahe. Zahlenangaben aus den Kathodenvorgängen haben hier keinen Sinn, da die beiden zu berücksichtigenden Größen, der Reaktionsverlust an der Grenzfläche CuBr 1/Cu_2S 5 und die normale Abnahme von Cu_2S 5 nicht bekannt sind. Kupferfadenbildung wurde durch den Schutzelektrolyten verhindert. Dagegen konnte sich das bei der Elektrolyse des Cu_2S gebildete CuS allmählich in der Substanz verbreiten. Da das entstandene CuS metallisch leitet, verlagerte sich die Anode sozusagen dauernd in Richtung auf die Kathode. In einem solchen Vorgang findet die Abnahme der einzelnen Cu_2S-Zylinder eine Erklärung.

Hochprozentige elektrolytische Leitung kann bei Schutzelektrolytversuchen auch in praktisch rein metallisch leitenden Verbindungen eintreten, wenn der Uebergang der Elektronen an der Grenzfläche Schutzelektrolyt / zu untersuchende Substanz durch eine Art Ventilwirkung erschwert ist. Derartige Vorgänge sind durch die Untersuchungen von Frers und Leopold[56]) am Kupfer(1)-bromid bei Verwendung anodischer Schutzelektrolyte bekannt geworden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei Verwendung kathodischer Schutzelektrolyte ein solches Elektronenventil auftreten kann.

Die Ursache der großen Gesamtabnahme in allen Versuchen soll erst im folgenden Teil dieser Arbeit untersucht werden. Da sie auch in den Leerversuchen 5 und 14 auftrat, hat sie nichts mit elektrolytischen Erscheinungen zu tun. Bemerkenswert ist die große Verschiedenheit der

Gewichtsabnahme, die besonders in den Leerversuchen 5 und 14 augenfällig ist.

Zur weiteren Untersuchung des α-Kupfer(1)-sulfids mußte eine Darstellungsmethode gefunden werden, die gestattet, das Kupfer(1)-sulfid frei von gelöstem elementaren Kupfer herzustellen, da dieses möglicherweise die Ursache der elektrolytischen Leitung des in den vorstehenden Versuchen verwandten Kupfer(1)-sulfids war.

f) Neue Versuche der Reindarstellung von Kupfer(1)-sulfid.

Zuerst sollte festgestellt werden, wie bei der Herstellung von Kupfer(1)-sulfid nach Posnjak, Allen und Mervin[53]) ein Kupferüberschuß entstehen konnte. Die drei Forscher berichten nämlich, daß sie nicht einmal Spuren freien Kupfers entdecken konnten, obgleich sie die Temperatur auf 1200° C erhöht hatten. Es fehlen aber genauere Angaben, bei welchem Druck die Versuche ausgeführt wurden. Wenn man nun die Messungen von Britzke und Kapustinsky[57]) betrachtet, erscheint es möglich, daß bei dem von mir angewandten Druck von 10^{-3} mm Hg und der Temperatur von 1150° C der Zersetzungsdruck des Kupfer(1)-sulfids bereits überschritten wurde. Daher wurde bei der Herstellung weiterer Substanz die Temperatur von Versuch zu Versuch erniedrigt. Ganz deutlich war nämlich festzustellen, daß höhere Temperaturen die Bildung freien Kupfers begünstigen.

Für derartige Versuche im kleinen eignet sich der oben verwandte Heräusofen schlecht, da er eine Anheizdauer von etwa 2 Stunden hatte und für die Abkühlung auf 100° mindestens 4 Stunden brauchte. Daher wurde ein anderer Ofen entworfen, dessen Aufbau grundsätzlich der gleiche ist, wie er bei der Erhitzung des Kupfers zur Sauerstoffentfernung im Stickstoff verwandt wurde. Entsprechend dem hier benutzten grösseren Porzellanrohr von etwa 35 mm Außendurchmesser wurde natürlich eine andere Ofengröße gewählt, die gleichzeitig den Vorteil hatte, Aussparungen für drei Carborundstäbe (2 für 55 Volt, 1 für 110 Volt) zu besitzen. Zur Wärmeisolation wurde der Ofen zuerst mit einer Lage von ca. 10 mm dicker Asbestschnur umwickelt und dann mit einem Blechmantel, der innen

mit einer doppelten Schicht Asbestpappe verkleidet war, umgeben. Der Mantel bestand aus zwei Teilen, die durch Scharniere miteinander verbunden waren, wodurch er sehr einfach vom Ofen entfernt werden konnte. Auch die Enden des Ofens wurden mit zwei Scheiben Asbest verschlossen. Der so aufgebaute Ofen ließ in reichlich einer Stunde eine Temperatur von 1150° erreichen. Wenn man nach Abkühlung auf 700° C den Blechmantel entfernte, war die Temperatur schon in einer Stunde auf 100° C gesunken. Der Stromverbrauch betrug 5 Ampere.

Es konnte nun gezeigt werden, daß bei zweistündigem Erhitzen auf höchstens 1120° C (Schmelzpunkt von Cu_2S: 1130° C) [53]) ein Präparat zu erreichen war, das keinerlei äußerliche Spuren elementaren Kupfers mehr aufwies. Drei Proben wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Der Kupfergehalt betrug:

1) 79,83 % 2) 79,76 % 3) 79,76 %
im Mittel: 79,78 % (nach der Theorie: 79,86 %)

Die Zusammensetzung war also die gleiche wie bei dem in den früheren Versuchen verwandten Kupfer(1)-sulfid, im Gegensatz zu früher waren aber keine Spuren von freiem Kupfer zu entdecken. Auf diese Weise wurde eine größere Substanzmenge verarbeitet.

Die Analyse erfolgte später nicht mehr durch Elektroanalyse, sondern durch Reduktion. Man kann hierbei nämlich beliebig große Einwaagen machen, wodurch die Genauigkeit bedeutend erhöht wird. Bei der geringen Kupfermenge, die elektrolytisch auf einem Platindrahtnetz niedergeschlagen werden kann, verursachen schon kleine Wägefehler große Abweichungen. Bei der Reduktion wird das Kupfer(1)-sulfid nicht direkt im Wasserstoffstrom reduziert. Das ist quantitativ nur bei sehr hoher Temperatur möglich. Man kommt viel leichter zum Ziel, wenn man das im Schiffchen eingewogene Sulfid zunächst im elektrischen Ofen in Oxyd verwandelt. Am besten geschieht das durch mehrfaches Erhitzen und Wiederabkühlenlassen, wobei nicht über 800° C gegangen werden soll. Danach läßt sich das gebildete Oxyd leicht in ganz kurzer Zeit (bei ca. 200 — 300° C) reduzieren. Die Ergebnisse waren in allen Fällen durchaus befriedigend und bedeutend genauer als bei den Elektroanalysen.

1. Einwaage: 1,9246	2. Einwaage: 2,0081
red. Kupfer: 1,5350	red. Kupfer: 1,6019
% Cu: 79,76%	% Cu: 79,77%

im Mittel: 79,77 % (nach der Theorie: 79,86 %)

g) Untersuchung der Haarkupferbildung und der Gewichtsabnahme im Stickstoffstrom.

Die Substanz wurde wie üblich zu Zylindern gepreßt und dann einigen Leerversuchen, ähnlich Vers. 14 der ersten Versuchsreihe, unterworfen. Die Zylinder lagen lose im Porzellanschiffchen.
Ein Versuch dieser Art:

Versuchsbedingungen: Temp.: 420° C. Dauer: 10 Std., Stickstoffstrom.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu_2S 1	3,1892	3,1846	— 0,0046
Cu_2S 2	2,9602	2,9596	— 0,0006
Cu_2S 3	3,1518	3,1493	— 0,0025

Wie in früheren Versuchen, trat auch hier eine merkliche Gewichtsabnahme ein. Aber weder in diesem noch in irgendwelchen anderen Versuchen, zum Teil mit bedeutend längeren Erhitzungszeiten, war Haarkupferbildung festzustellen. Dieses Kupfer(1)-sulfid schien also frei von überschüssigem Kupfer zu sein.

Hittorf[4]) ist allerdings der Meinung, daß die Entstehung des Haarkupfers in der Reaktion:

$$Cu_2S \rightarrow CuS + Cu$$

begründet ist. Das von ihm in diesen Versuchen verwandte Kupfer(1)-sulfid enthielt aber nach seinen Angaben bereits freies Kupfer, das sicher entgegen seiner Ansicht auch die Leitfähigkeit vergrößert hat; denn einmal erhielt er ein Präparat, das bedeutend schlechter leitete als alle anderen. Hittorf nahm an, daß hier die Zusammensetzung der des Kupfer(1)-sulfids am nächsten kam. Bemerkenswerterweise erfolgte aber in diesem einzigen Fall trotz mehrfacher Versuche keine Haarkupferbildung. Man geht

daher wohl nicht fehl in der Annahme, daß auch bei Hittorf die Haarkupferbildung durch im Kupfer(1)-sulfid gelöstes Kupfer, das gleichzeitig mit dem Kupfer(2)-sulfid die Leitfähigkeit erhöhte, bewirkt wurde.

Um die Ursache der Gewichtsabnahme festzustellen, wurden vier Möglichkeiten geprüft.
Gewichtsabnahmen können zustande kommen:

1. durch Schwefelabgabe,
2. durch Schwefeldioxydabgabe infolge sauerstoffhaltigen Stickstoffs.
3. durch Schwefeldioxydabgabe infolge beigemengten Oxyds,
4. durch Schwefeldioxydabgabe, bewirkt durch adsorbierten Sauerstoff.

Zu 1): Unmittelbar hinter die Substanz wurde während eines Versuches bei 420° C harmonikaartig zusammengefaltetes, angeätztes Silberblech gelegt. Nach Beendigung des Versuchs waren keine Anlauffarben beim Silber zu bemerken. Es konnte also kein Schwefel abgegeben worden sein.

Zu 2): Die Prüfung des gereinigten Stickstoffs erfolgte durch angeätzte Kupferbleche bei 420° C im strömenden Stickstoff. Das Fehlen von Anlauffarben beweist die Reinheit des Stickstoffs.

Während aller Versuche mit Kupfer(1)-sulfid wurde deutlich Schwefeldioxydgeruch wahrgenommen. Das austretende Gas wurde daher durch stark verdünnte Jod-Jodkalilösung geleitet. Es trat Entfärbung ein. Eine quantitative Bestimmung war hier leider nicht möglich, da das Schwefeldioxyd trotz aller Bemühungen infolge Nebelbildung nicht vollkommen von der Jod-Jodkalilösung absorbiert wurde.

Zu 3): Alle Zwischenprodukte des Herstellungsgangs, wie auch das Endprodukt wurden tagelang der Atmosphäre ausgesetzt. Dabei wurde einwandfrei festgestellt, daß keine Gewichtszunahme eingetreten war. Etwa aus dem feuchten CuS-Niederschlag stammende Oxydationsprodukte sollten durch das einstündige Erhitzen mit Schwefel vermischt im Schwefelwasserstoffstrom in Sulfid überführt worden sein. Aus der Schmelze erstarrtes Kupfer(1)-sulfid bekam erst nach wochenlangem Liegen an der Luft Anlauffarben. Nach

den vorliegenden Ergebnissen scheint also zunächst ein Gehalt von Oxyden wenig wahrscheinlich.

Zu 4): Einige Tatsachen schienen hierfür zu sprechen, z.B. trat die Schwefeldioxydbildung nach Erreichung von etwa 400° C für kurze Zeit ein und war später trotz 16 stündigen Erhitzens nicht mehr nachweisbar. Wurde die Substanz nach der Wägung und nach Durchmischung wieder der Erhitzung unterworfen, waren die gleichen Erscheinungen zu beobachten. Dem Fehler, der durch ungenügendes Durchspülen des Rohres mit Stickstoff auftreten konnte, wurde durch dreistündiges Durchleiten von Stickstoff begegnet. Wenn wirklich eine Sauerstoffadsorption in Frage kam, durfte die Substanz im Vakuum keine oder wenigstens eine kleinere Gewichtsabnahme als im strömenden Stickstoff zeigen. Eine Probe wurde daher unter dem Druck von 10^{-3} mm Hg auf 420° C erhitzt. Kurz nachdem die Temperatur 400° erreicht hatte, stieg der Druck bedeutend, um nach ungefähr 15 Minuten wieder auf seinen alten Wert abzufallen. Zur Vorsicht wurde noch eine weitere halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten betrug die Gewichtsabnahme 0,0048 g auf die Menge von 4.9163 g Kupfer(1)-sulfid. Bei einer weiteren einstündigen Erhitzung im Vakuum, nachdem die Substanz wieder der Atmosphäre ausgesetzt war, war das Gewicht völlig konstant geblieben und zeigte auch bei 14 stündigem Ueberleiten von Stickstoff bei 420° C keine Aenderung.

Die Tatsache, daß im Vakuum eine Gewichtsabnahme stattgefunden hat, beweist, daß sich doch noch geringe Mengen von Oxyd in der Substanz befinden mußten. Merkwürdig ist es allerdings, daß sich diese Verunreinigungen nicht schon im Vakuum bei 1100° C mit dem Kupfer(1)-sulfid umgesetzt hatten; denn eine spätere Oxydation scheint nach den unt. 3.) erwähnten Versuchen unwahrscheinlich. Die Erhitzung im Vakuum beweist jedenfalls, daß keine Adsorption vorliegen kann. Es soll schon vorweggenommen werden, daß die Zylinder, die aus vollkommen vakuumkonstantem Kupfer(1)-sulfid-Pulver gepreßt waren, immer noch geringe Gewichtsabnahmen gezeigt haben. Hier ist die Ursache in der innigen Berührung des verunreinigenden Oxyds mit Kupfer(1)-sulfid im gepreßten Zylinder zu suchen. Aehnlich ist auch die oben

erwähnte Gewichtsabnahme zu erklären, die jedesmal nach dem Durchmischen der gleichen Substanz im strömenden Stickstoff zu Anfang des Versuchs in Erscheinung trat, da hierdurch andere Berührungsmöglichkeiten für noch nicht umgesetztes Oxyd mit Kupfer(1)-sulfid gegeben werden.

h) Letzte Behandlung des Präparats und Analyse.

Die gesamte Menge des nach der oben erörterten Vorschrift dargestellten Präparats wurde nun eine Stunde in Pulverform im Vakuum bei 420° C erhitzt und danach zu Zylindern gepreßt, die ihrerseits wieder im Vakuum bei 420° C behandelt wurden. In den folgenden Versuchen 1, 2, 3 sind die Zylinder noch ohne nachträgliche Vakuumerhitzung verwandt worden. Daher rührt die geringe Gewichtsabnahme.

Die Kupferbestimmung in den Zylindern, die das zweite Mal im Vakuum erhitzt waren, wurde wieder nach der Reduktionsmethode durchgeführt:

1. Einwaage:	0,8353	2. Einwaage:	0,8791
red. Kupfer:	0,6673	red. Cu:	0,7021
% Cu:	79,89%	% Cu:	79,87%

Die Schwefelbestimmung, die auf dieselbe Weise wie beim grünen Mangan(2)-sulfid erfolgte, ergab folgende Werte:

1. Einwaage:	1,1299	2. Einwaage:	0,8784
$BaSO_4$:	1,6488	$BaSO_4$:	1,2856
Schwefel:	0,2265	Schwefel:	0,1766
% S:	20,04%	% S:	20,10%

Mittelwerte:	gefunden	nach der Theorie
Cu	79,88 %	79,86 %
S	20,07 %	20,14 %
Summe:	99,95 %	100,00 %

Mit dieser Substanz wurden nun die folgenden Versuche 4 — 8 ausgeführt. Die Zusammensetzung des in Versuch 1 — 3 verwandten Kupfer(1)-sulfids ist hiervon nur unwesentlich verschieden.

i) Untersuchung der Elektrizitätsleitung im reinsten α-Kupfer(1)-sulfid.

Versuch 1:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,5280	0,5282	+ 0,0002
Cu_2S 1	2,4868	2,4864	— 0,0004
Cu_2S 2	2,2177	2,2163	— 0,0014
Cu_2S 3	2,6532	2,6517	— 0,0015
Cu_2S 4	3,0416	3,0402	— 0,0014
Cu_2S 5	3,1238	3,1228	— 0,0010
Pt Kathode	0,2092	0,2092	0,0000
Gesamtgewicht: gewogen	14,2613	14,2559	— 0,0054

Ag im Coulometer: 0,1955; Cu-Äquivalent: 0,1152

Versuch 2:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,8412	1,8228	— 0,0184
Cu_2S 1	2,7763	2,7792	+ 0,0029
Cu_2S 2	2,1049	2,1066	+ 0,0017
Cu_2S 3	3,1180	3,1207	+ 0,0027
Cu_2S 4	2,8818	2,8838	+ 0,0020
Cu_2S 5	3,5035	3,5072	+ 0,0037
Pt Kathode	0,2092	0,2093	+ 0,0001
Gesamtgewicht: gewogen	16,4365	16,4305	— 0,0060

Ag im Coulometer: 0,1987; Cu Äquivalent: 0,1171

Versuch 3:

Temp.: 420° C, I = 0 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,8609	1,8364	— 0,0245
Cu_2S 1	2,9178	2,9212	+ 0,0034
Cu_2S 2	2,3475	2,3522	+ 0,0047

Cu_2S 3	2,3513	2,3532	+ 0,0019
Cu_2S 4	2,3359	2,3387	+ 0,0028
Cu_2S 5	3,4207	3,4272	+ 0,0065
Pt Kathode	0,2093	0,2093	0,0000
Gesamtgewicht:			
gewogen:	15,4443	15,4394	— 0,0049

Ag im Coulometer: 0,0000

Versuch 4:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,4682	(1,3543)	— 0,1139
CuBr 1	2,5828	(2,5786)	— 0,0042
CuBr 2	2,8176	} (5,1971)	— 0,0063
Cu_2S 1	2,3858		
Cu_2S 2	2,6906	2,6917	+ 0,0011
Cu_2S 3	3,8510	3,8525	+ 0,0015
Cu_2S 4	2,3091	} (5,7925)	— 0,0068
CuBr 3	3,4902		
CuBr 4	3,2859	(3,2805)	— 0,0054
Pt Kathode	0,5281	0,6436	+ 0,1155
Gesamtgewicht:			
gewogen:	25,4107	25,3905	— 0,0202

Ag im Coulometer: 0,1959; Cu Äquivalent: 0,1154

Die eingeklammerten Werte sind unsicher.

Versuch 4:

(Wägung der Teile, in die das System nach dem Versuch von selbst zerfiel.) *)

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode CuBr 1 CuBr 2 Cu_2S 1	9,2544	9,1287	— 0,1257
	nach Zuzählung v. Cu(1)-Stromäquivalent:		— 0,0103
Cu_2S 2	2,6906	2,6917	+ 0,0011
Cu_2S 3	3,8510	3,8525	+ 0,0015

Cu_2S 4 CuBr 3 CuBr 4 Pt Kathode	9,6133	9,7170 nach Abzug von Cu(1)-Strom-äquivalent	+ 0,1037 — 0,0117

*) ebenso in allen folgenden Versuchen mit doppelter Darstellung.

Versuch 5:

Temp.: 420° C, I = 20 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,5556	(1,4436)	— 0,1120
CuBr 1	2,8471	(2,8423)	— 0,0048
CuBr 2	2,7177	(2,7136)	— 0,0041
Cu_2S 1	2,5948	(2,5960)	+ 0 0012
Cu_2S 2	2,7826	2,7837	+ 0,0011
Cu_2S 3	2,7708	2,7717	+ 0,0009
Cu_2S 4	3,3134	3,3144	+ 0,0010
Cu_2S 5	3,3536	3,3548	+ 0,0012
Cu_2S 6	2,7090	2,7091	+ 0,0001
Cu_2S 7	3,4712	3,4721	+ 0,0009
Cu_2S 8	3,3171	3,3162	— 0,0009
Cu_2S 9	3,6069	3,6052	— 0,0017
Cu_2S 10	2,4920	(2,4902)	— 0,0018
CuBr 3	2,8135	(2,8639)	— 0,0023
CuBr 4	2,8724	(2,8112)	— 0,0085
Pt Kathode	0,5279	0,6405	+ 0,1126
Gesamtgewicht: gewogen:	43,7472	43,7319	— 0,0153

Ag im Coulometer: 0,1913; Cu Äquivalent: 0,1127
Die eingeklammerten Werte sind unsicher.

Versuch 5:

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode CuBr 1 CuBr 2 Cu_2S 1	9,7152 nach Zuzähl. d. Cu(1)-Stromäqu.:	9,5968	— 0,1184 — 0,0057
Cu_2S 2	2,7826	2,7837	+ 0,0011
Cu_2S 3	2,7708	2,7717	+ 0,0009

Cu_2S 4	3,3134	3,3144	+ 0,0010
Cu_2S 5	2,3536	3,3548	+ 0 0012
Cu_2S 6	2,7090	2,7091	+ 0,0001
Cu_2S 7	3,4712	3,4721	+ 0,0009
Cu_2S 8	3,3171	3,3162	— 0,0009
Cu_2S 9	3,6069	3,6052	— 0,0017
Cu_2S 10			
CuBr 3	8,7058	8,8060	+ 0,1002
CuBr 4	bei Abzug v. Cu(1)-Stromäquival.:		— 0,0125
Pt Kathode			

Versuch 6:

Temp.: 420° C, I = 100 mA, Dauer etwa 30 Min., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,4656	(1,3490)	— 0,1166
CuBr 1	2,3421		
CuBr 2	2,5948	(8,3729)	+ 0,0012
Cu_2S 1	3,4348		
Cu_2S 2	2,9223	2,9229	+ 0,0006
Cu_2S 3	2,7111	2,7115	+ 0,0004
Cu_2S 4	3,5626	3,5630	+ 0,0004
Cu_2S 5	2,4846	2,4845	— 0,0001
Cu_2S 6	3,1207	3,1205	— 0,0002
Cu_2S 7	2,4353	2,4337	— 0,0016
Cu_2S 8	2,2325	2,2309	— 0,0016
Cu_2S 9	2,1686	2,1671	— 0 0015
Cu_2S 10	1,8657	(4,3851)	— 0,0055
CuBr 3	2,5249		
CuBr 4	2,6982	(2,6982)	0,0000
Pt Kathode	0,5201	0,6356	+ 0,1155
Gesamtgewicht: gewogen:	39,0847	39,0779	— 0,0068

Ag im Coulometer: 0,1975; Cu Äquivalent: 0,1164
Die eingeklammerten Werte sind unsicher.

Versuch 6:

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode CuBr 1	9,8373	9,7219	— 0.1154
CuBr 2 Cu_2S 1	nach Zuzähl. v. Cu(1)-Stromäquiv.:		+ 0,0010
Cu_2S 2	2,9223	2,9229	+ 0,0006
Cu_2S 3	2,7111	2,7115	+ 0,0004
Cu_2S 4	3,5626	3,5630	+ 0,0004
Cu_2S 5	2,4846	2,4845	— 0,0001
Cu_2S 6	3,1207	3,1205	— 0,0002
Cu_2S 7	2,4353	2,4337	— 0,0016
Cu_2S 8	2,2325	2,2309	— 0,0016
Cu_2S 9	2,1686	2,1671	— 0,0015
Cu_2S 10 CuBr 3	7,6089	7,7205	+ 0,1116
CuBr 4 Pt Kathode	nach Abzug v. Cu(1)-Stromäquiv.:		— 0,0048

Versuch 7:

Temp.: 420° C, I = 8 mA, Dauer: etwa 2 Std., Stickstoff.

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Pt Anode	0,2094	0,2094	0,0000
Cu_2S 1	2,9311	2,9297	— 0,0014
Cu_2S 2	3,1370	3,1342	— 0,0028
Cu_2S 3	2,8738	2,8718	— 0,0020
Cu_2S 4	2,9121	2,9109	— 0,0012
Cu_2S 5	2,7637	2,7614	— 0,0023
Cu_2S 6	3,8388	3,8357	— 0,0031
Cu_2S 7	3,8263	3,8230	— 0,0033
Cu_2S 8	2,1002	2,0983	— 0,0019
Cu_2S 9	2,8088	2,8072	— 0,0016
Cu_2S 10	3,5033	3,5000	— 0,0033
Cu_2S 11	2,9171	2,9136	— 0,0035
Cu_2S 12	3,1137	3,1090	— 0,0047
Cu_2S 13	2,9363		
CuBr 1	2,6762	8,8669	— 0,0217
CuBr 2	3,2761		
Pt Kathode	0,5203	0,5562	+ 0,0359
Gesamtgewicht:			
gewogen:	46,3442	46,3294	— 0,0148

Ag im Coulometer: 0,0591; CuÄquivalent: 0,0348

Versuch 7:

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu_2S 1 bis Cu_2S 12	36,7259	36,6948	— 0,0311
Cu_2S 13, CuBr 1, CuBr 2, Pt Kathode	8,8886	8,8669	— 0,0217

Versuch 8:

Temp.: 420° C., I = 200 mA, Dauer: etwa 15 Min., Stickstoff

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode	1,2765	(1,1612)	— 0,1153
CuBr 1, CuBr 2, Cu_2S 1	2,6961 + 2,5566 + 3,0893	(8,3407)	— 0,0013
Cu_2S 2	3,2013	3,2007	— 0,0006
Cu_2S 3	3,7406	3,7394	— 0,0012
Cu_2S 4, CuBr 3, CuBr 4	3,5621 + 2,2371 + 2,2661	8,0620	— 0,0033
Pt Kathode	0,2094	0,3250	+ 0,1156
Gesamtgewicht: gewogen:	24,8361	24,8304	— 0,0057

Ag im Coulometer: 0,1963; Cu Äquivalent: 0,1157
Die eingeklammerten Werte sind unsicher.

Versuch 8:

Gewicht:	vor Versuch:	nach Versuch:	Differenz:
Cu Anode, CuBr 1, CuBr 2, Cu_2S 1	9,6185 nach Zuzählung v. Cu(1)-Stromäqu.		— 0,1166 — 0,0009
Cu_2S 2	3,2013	3,2007	— 0,0006
Cu_2S 3	3,7406	3,7394	— 0,0012
Cu_2S 4, CuBr 3, CuBr 4, Pt Kathode	8,2747 nach Abzug v. Cu(1)-Stromäquiv.	8,3870	+ 0,1123 — 0,0034

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Versuch 1.

In Versuch 1 leitete das α-Kupfer(1)-sulfid rein metallisch. Anzeichen einer Kupfer- bzw. Kupfer(2)-sulfidfadenbildung waren nicht zu bemerken.

Versuch 2 und 3:

Zwar hat hier die Anode beträchtliche Kupfermengen abgegeben, aber das Fehlen von kathodisch abgeschiedenem Kupfer und die beträchtliche Gewichtszunahme aller Zylinder deutet auf Diffusion von anodischem Kupfer in die Cu_2S-Zylinder. Der unter Stromlosigkeit, aber sonst gleichen Bedingungen ausgeführte Versuch 3 bestätigt das. Die Diffusion konnte ein so großes Ausmaß annehmen, weil das hier verwandte Kupfer(1)-sulfid frei von gelöstem Kupfer war. Bemerkenswert ist, daß sich von diesem durch Diffusion aufgenommenen Kupfer nichts an der Kathode abgeschieden hat, im Gegensatz zu der Annahme, die für die Versuche ohne Schutzelektrolyte der ersten Versuchsreihe gemacht wurde. Vermutlich hat das diffundierende Kupfer erst in dem Augenblick die Kathode erreicht, als der Versuch abgebrochen wurde. So zeigt auch in Versuch 2 das Kupfer(1)-sulfid wie im Versuch 1 rein metallische Leitung.

Versuche 4, 5, 6, 8.

In den Versuchen 4, 5, 6, 8 ist hochprozentige elektrolytische Leitung zu verzeichnen. Zur genauen Berechnung ist die Kenntnis der Gewichtsabnahmen der Zylinder CuBr 2, Cu_2S 1, Cu_2S (letzter Zylinder) und CuBr 3 notwendig. Diese Zylinder waren jedoch stets so verklebt, daß eine einwandfreie Trennung unmöglich war. Jeder Versuch ist auch in einer vereinfachten Darstellung gegeben, aus der die hochprozentige elektrolytische Leitung besonders augenfällig wird. Diese Darstellung gibt das genaue Gewicht der Teile des Systems an, die sich ohne gewaltsame Trennung voneinander wägen ließen. An der Grenzfläche

CuBr 2/Cu_2S 1 hatte sich bei Versuch 4 und 5 dem Anschein nach kein Kupfer, bei den Versuchen 6 und 8 eine geringe Menge von metallischem Kupfer abgeschieden. und zwar bei Versuch 8 mehr als bei Versuch 6. Dieser Befund spricht für einen geringen Prozentsatz metallischer Leitung. Das an dieser Stelle abgeschiedene Kupfer ist wahrscheinlich in den Versuchen 4 und 5 infolge der längeren Versuchsdauer zum größten Teil in die anliegenden Cu_2S-Zylinder hineindiffundiert. Die Cu_2S-Zylinder weisen daher eine Gewichtszunahme auf. Bei Versuch 6 und noch mehr bei Versuch 8 konnte infolge der sehr kurzen Versuchsdauer die Diffusion kein großes Ausmaß annehmen.

Eine Art Schein-Elektrolyse könnte wie beim α-Silbersulfid so erklärt werden, daß infolge metallischer Leitung des Cu_2S an der Grenzfläche CuBr 2 / Cu_2S 1 erst Kupfer abgeschieden wurde, das dann durch die Cu_2S-Zylinder dem an der Kathodenseite freigewordenen Brom entgegendiffundiert wäre. Daß dieses in Versuch 4 nicht eingetreten ist, konnte durch Anwendung größerer Kupfer(1)-sulfid-Schichtdicken in Versuch 5 und 6 und in den Versuchen 6 und 8 durch gleichzeitige Anwendung besonders hoher Stromstärken gezeigt werden.

Versuch 7.

Versuch 7 zeigt fast die gleiche Anordnung wie Versuch 15 und 16 der ersten Versuchsreihe ,wobei statt einer Kupferanode eine Platinanode Verwendung fand. Da nunmehr kein Schutz gegen die Bildung von Kupfer(2)-sulfidfäden vorhanden war ,wurde eine besonders dicke Schicht von Kupfer(1)-sulfid verwandt. Die Gewichtsabnahme sämtlicher Zylinder ist bedeutend größer, als dem normalen Gewichtsverlust der Cu_2S-Zylinder entspricht und zum größten Teil auf Kupferverlust zurückzuführen. Es hat also in Analogie zu Versuch 15 und 16 hochprozentige elektrolytische Leitung stattgefunden. Die elektrolytische Leitung kann aus den oben erwähnten Gründen nicht genau berechnet werden. Auch hier muß wie in Versuch 15 und 16 ein langsames Verschieben des CuS-Bildung von der Anode nach der Kathode zu angenommen werden.

k) Uebersicht über die Elektrizitätsleitung im festen α-Kupfer(1)-sulfid

(aus beiden Versuchsreihen).

Die Versuche 1 und 2 der zweiten Versuchsreihe beweisen, daß α-Kupfer(1)-sulfid, das kein metallisches Kupfer gelöst enthält, bei der Temperatur von 420° C rein metallisch leitet. Es muß angenommen werden, daß in den Versuchen 2 — 4, 6 — 13 der ersten Versuchsreihe das gelöste Kupfer elektrolytische Leitung des α-Kupfer(1)-sulfids vorgetäuscht hat.

Dagegen zeigten die mit Schutzelektrolyten ausgeführten Versuche 4, 5, 6 und 8 der zweiten Versuchsreihe hochprozentige elektrolytische Leitung. Am leichtesten ist das an den Versuchen mit anodischem Schutzelektrolyten zu erkennen, wenn man das System dreiteilig betrachtet: Anodenseite (Cu Anode, CuBr 1 und 2, Cu_2S 1), Mittelzylinder (Cu_2S 2 bis Cu_2S (vorletzter Zylinder) und Kathodenseite (Cu_2S (letzter Zylinder), CuBr 3 und 4, Pt Kathode), also der Teile des Systems, die sich von selbst nach dem Versuch bildeten. Die Mittelzylinder sind in allen Versuchen fast unverändert geblieben, und man sieht deutlich, daß fast so viel Kupferionen von der Anode zur Kathode gewandert sind, wie dem Kupfer(1)-Stromäquivalent entspricht. Die Erklärung dafür, daß hier hochprozentige elektrolytische Leitung stattgefunden hat, ist in genau demselben Vorgang zu suchen, wie er bereits für Versuch 15 und 16 der ersten Versuchsreihe angenommen wurde. Die Grenzfläche CuBr/Cu_2S setzt dem Durchgang der Ionen einen bedeutend kleineren Widerstand entgegen als den Elektronen. Wie in Cu_2O[45]), Ag_2S[47]) und Cu_2Se[49]) und vielen anderen Verbindungen ist auch hier eine äußerst kleine, nur mit sehr feinen Methoden meßbare Kupferionenteilleitfähigkeit anzunehmen. Diese Ionenteilleitfähigkeit wird dann, wenn die Elektronen die Grenzfläche CuBr/Cu_2S nur sehr behindert überschreiten können, für das System maßgebend. Es wurde bereits bei der ersten Versuchsreihe erwähnt, daß durch Frers und Leopold[50]) derartige Vorgänge bei der Untersuchung des Kupfer(1)-bromids mit anodischem Schutzelektrolyten bekannt geworden sind. Somit ist α-Cu_2S bei 420° C als ein praktisch rein metallischer Leiter anzusprechen.

E. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. a) Die Art der Elektrizitätsleitung im festen grünen Mangan(2)-sulfid wurde bestimmt: Grünes Mangan(2)-sulfid ist von Zimmertemperatur bis 1000° C ein rein metallischer Leiter.

   b) Auf Grund der Theorie der Detektorwirkung von Frers wurde eine Voraussage für den Gleichrichtereffekt im festen grünen Mangan(2)-sulfid gemacht. Die Messung ergab vollkommene Uebereinstimmung, wenn man annimmt, daß dem Manganion eine größere Beweglichkeit als dem Schwefelion zukommt: Die bevorzugte Richtung des Elektronenstroms ist innerhalb des Detektors die von der Platinspitze zum Mangan(2)-sulfid.

2. a) Es wurde eine Methode zur Darstellung von reinem Kupfer(1)-sulfid angegeben.

   b) Die Elektrizitätsleitung im festen α-Kupfer(1)-sulfid wurde untersucht: Das gelöste Kupfer täuscht elektrolytische Leitung vor. α-Kupfer(1)-sulfid leitet bei der der Temperatur von 420° C praktisch rein metallisch. Bei Verwendung von Schutzelektrolyten tritt hochprozentige Ionenleitung ein. Diese Ionenleitung kommt wahrscheinlich durch den Widerstand, den die Grenzfläche Cu_2S / CuBr den Elektronen entgegensetzt, zustande. An der Ionenleitung sind nur Kupferionen beteiligt.

   c) Es wurde eine Deutung für die Entstehung von Haarkupfer in Kupfer(1)-sulfid gegeben. Die Haarkupferbildung ist auf gelöstes Kupfer zurückzuführen.

   d) Es wurde ein Verfahren zur Kupferbestimmung im Kupfer(1)-sulfid durch Reduktion mit Wasserstoff angegeben.

F. Literaturverzeichnis.

[1]) C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik von Wien-Harms, Bd. 12, 1. Teil, S. 381
[2]) W. Nernst, Z. Elektroch. 6 (1899) 41
[3]) C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. anorg. Ch. 177 (1929) 253
[4]) C. Tubandt u. H. Reinhold, Z. Elektroch. 37 (1931) 589
[5]) C. Wagner, Z. phys. Ch. B. 21 (1933) 42; B 23 (1933) 469
[6]) J. Frenkel, Z. Phys. 35 (1926) 652
[7]) C. Wagner, Z. phys. Ch. B 22 (1933) 181
[8]) L. W. Strock, Z. phys. Ch. B. 25 (1934) 441
[9]) P. Rahlfs, Z. phys. Ch. B 31 (1935) 157
[10]) C. Tubandt, Ber. d. Naturf. Ges. zu Halle 4, 21 (1917); C. Tubandt u. S. Eggert, Z. anorg. Ch. 110 (1920) 196
[11]) C. Tubandt u. H. Reinhold, Z. anorg. Ch. 160 (1927) 222
[12]) H. Taube, Diss. Hamburg 1930
[13]) V. M. Goldschmidt: Ber. 60 (1927) 1285
[14]) H. Schnaase, Z. phys. Ch. B 20 (1933) 89
[15]) A. Mickwitz u. G. Landesen, Z. anorg. Ch. 131 (1923) 101; 193 (1930) 277
[16]) W. Biltz, Uebungsbeispiele, Leipzig (1913) S. 86
[17]) L. Hahn, Z. anorg. Ch. 121 (1922) 209
[18]) W. F. Hillebrand u. G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, New York 1929, S. 350
[19]) W. F. Hillebrand u. G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 349
[20]) Stock-Stähler: Prakt. d. quant. anorg. Analyse, Berlin 1918, S. 82
[21]) W. D. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chem., II. Bd., Leipzig 1930, S. 306
[22]) L. Hahn, Z. anorg. Ch. 126 (1923) 257
[23]) J. M. Kolthoff u. M. J. van Cittert, Z. anal. Ch. 63 (1923) 392
[24]) C. Tubandt u. S. Eggert, Z. anorg. Ch. 110 (1920) 203
[25]) R. Ettenreich, Phys. Z. 21 (1920) 208
[26]) F. Luchsinger, Phys. Z. 22 (1921) 488
[27]) F. Streintz und A. Wesely, Phys. Z. 21 (1920) 42, 316, 367
[28]) W. Schottky, Z. Phys. 14 (1923) 63
[29]) J. N. Frers, Ber. 60 (1927) 882; H. G. Möller in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. Bd. 4, 2. Teil, S. 335 (1932)
[30]) J. N. Frers, Z. Elektroch. 40 (1934) 612
[31]) W. Hittorf, Pogg. Ann. 84 (1851) 1

[32]) F. Streintz, Ann. Phys. 9 (1902) 854; Phys. Z. 4 (1902) 106; 13 (1912) 163, 673
[33]) F. Braun, Wied. Ann. 1 (1877) 95; 4 (1878) 476; 19 (1883) 340
[34]) Du Moncel, Ann. Chim. Phys. 10 (1877) 194, 459
[35]) J. Guinchant, C. r. 134 (1902) 1224
[36]) G. Mönch, N. Jb. Min. Beilagebd. 20 (1905) 365
[37]) Bidwell, Phil. Mag. 5 (1885) 20; Beibl. 9 (1885) 793;
[38]) Ehrhardt, Jahrb. d. Berg- u. Hüttenk. i. Königr. Sachsen (1885) 175
[39]) R. v. Haßlinger, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Abt. 2a 115 (1906)1541
[40]) G. Bodländer u. K. S. Idaszewski, Z. Elektroch. 11 (1905) 167
[41]) O. Weigel, N. Jb. Min. Beilagebd. 21 (1905) 325
[42]) C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe. Z. anorg. Ch. 115 (1920) 125; 117 (1921) 1
[43]) S. Pickering, Ber. 14 (1881) 2227;
[44]) R. Wegscheider, Monatsh. 14 (1893) 315
[45]) H. Braune u. O. Kahn, Z. Elektroch. 31 (1925) 576
[46]) C. Tubandt u. H. Reinhold, Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband (1931) 874
[47]) C. Wagner, Z. phys. Ch. B 21 (1933) 42
[48]) C. Wagner, Z. phys. Ch. B 21 (1933) 25
[49]) W. Jost u. H. Rüter, Z. phys. Ch. B 21 (1933) 48; C. Tubandt, H. Reinhold u. A. Neumann. Z. Elektroch. 39 (1933) 227
[50]) C. Wagner, Z. phys. Ch. B 23 (1933) 469
[51]) M. Wasjuchnowa, Diss. Berlin 1909
[52]) W. Biltz u. R. Juza, Z. anorg. Ch. 190 (1930) 173
[53]) E. Posnjak, E. T. Allen, H. E. Mervin, Z. anorg. Ch. 94 (1916) 95
[54]) C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, Z. anorg. Ch. 117 (1921) 5
[55]) O. Jakobsen, Ber. 20 (1887) 1999
[56]) J. N. Frers, Ber. 61 (1928) 377
F. Leopold, Diss. Hamburg 1927
[57]) E. V. Britzke u. A. F. Kapustinsky, Z. anorg. Ch. 205 (1930) 109
[58]) H. Dünwald u. C. Wagner, Z. phys. Ch. B 22 (1933) 212
[59]) H. Reinhold u. H. Möhring, Z. phys. Ch. B. 38 (1938) 221; H. Reinhold u. H. Seidel, Z. phys. Ch. B. 38 (1938) 245.

Lebenslauf.

Am 30. August 1912 wurde ich, Helmut Abegg, als Sohn des jetzigen Regierungspräsidenten i. R. Dr. jur. Waldemar Abegg in Oppeln geboren. Ich erhielt zunächst Privatunterricht und besuchte dann im Winter 1919/20 die Flecksche Privatschule in Berlin, 1920 die Volksschule in Binz auf Rügen, 1920—21 die Mittelschule in Stralsund und von 1921—32 die Staatliche Domschule (Gymnasium) in Schleswig, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich studierte die ersten drei Semester in Innsbruck, Zürich und Kiel und die übrigen Semester in Hamburg Chemie. Den ersten Teil des Verbandsexamens bestand ich im Sommersemester 1935, den zweiten Teil im Wintersemester 1936/37.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Uebungen folgender Herren:

in Innsbruck: Lerch, Lindner, Philippi, Zehenter
in Zürich: Fueter, Karrer, Meyer, Schwarzenbach
in Kiel: Diels, Rausch von Traubenberg, Wolf
in Hamburg: Frers, Harteck, Jantzen, Kister, Koch, Minkowsky, Neumann, Rabe, Remy, Schlubach, Süpfle, Wagner.

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation führte ich in der anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Hansischen Universität während der Jahre 1937/38 aus.